

# PAH-YHDISTEILLÄ PILAANTUNEEN MAAN KEMIALLINEN HAPETUS

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Tekniikan ala  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma  
Ympäristötekniikka  
Opinnäytetyö  
Kevät 2010  
Aino Helakallio

## LYHENTEIDEN SELITYKSET

BTEX	Bentseeni, tolueeni, etyylibentseeni, ksyleeni
$\text{CHCl}_3$	Kloroformi, trikloorimetaani
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dikloorimetaani
DCA	Dikloorietikkahappo
DCE	Dikloorieteeni
Ex situ	Kuvaa puhdistusta, jossa poiskaivettu maamassa käsitellään muualla
HDPE	Korkeatiheksinen polyeteeni
In situ	Kuvaa puhdistusta, joka toteutetaan kohteessa
ISCO	In situ chemical oxidation, in situ toteutettava kemiallinen hapetus
MTBE	Metyylitertiääributyylieetteri
PAH	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt
PCB	Polykloorattu bifenyyl
PCE	Tetrakloorietyleeni
PCP	Pentakloorifenoli
TBA	Tertiääributyylialkoholi
TCA	Trikloorietyylihappo
TCE	Trikloorietyleeni
VC	Vinylikloridi
VOC	Volatile organic compounds, haihtuvat orgaaniset yhdisteet

Lahden ammattikorkeakoulu  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

HELAKALLIO, AINO: PAH-yhdisteillä pilaantuneen maan kemiallinen hapetus

Ympäristötekniikan opinnäytetyö, 44 sivua, 5 liitesivua

Kevät 2010

## TIIVISTELMÄ

---

Tässä opinnäytetyössä käsitellään PAH-yhdisteillä pilaantuneen maan puhdistusta kemiallisella hapetuksella. Erityisesti työssä paneudutaan in situ toteutettavaan kemialliseen hapetukseen ja sen muunnelmiin sekä myös esitellään hapettimia, joita käytetään PAH-yhdisteiden hapetuksessa. Työ sisältää myös kokeellisen osan.

Teoriaosassa selvennetään PAH-yhdisteiden ja kreosootin kemiallisia ominaisuuksia sekä niiden käyttäytymistä maaperässä. In situ toteutettavan kemiallisen hapetuksen käyttäminen pilaantuneen maaperän puhdistusmenetelmänä on moninainen prosessi. Jotta puhdistus olisi menestyksenkäs, on menetelmän perusteet, hapettimen ja haitta-aineen ominaisuudet, ympäristön olosuhteet sekä kohdetiedot oltava tiedossa.

PAH-yhdisteiden hapettamiseen käytetyt kemikaalit vaihtelevat ominaisuuksiltaan suuresti. Jokaisella kemikaalilla on omat tyypilliset piirteensä, ja niiden hapetuskyky eroaa toisistaan.

Kokeellinen työ sisältää laboratoriomittakaavassa toteutetun kolonnikokeen, jonka tarkoituksena oli selvittää vetyperoksidin kykyä hapettaa kreosootilla pilaantunutta maata. Vetyperoksidikäsittely toteutettiin eri väkevyyksillä. Kokeelliseen työhön sisältyi lisäksi respiraatiokokeita käsitellyistä maista sekä kreosootilla pilaantuneiden maiden käsittelyä koskeva markkinaselvitys alalla toimiville yrityksille.

PAH-yhdisteiden vähenemä maa-aineksesta jäi kokeessa pieneksi. Todennäköisesti suurin syy tulosten pienuuteen on ollut maa-aineksen liian korkea pH-arvo. Tuloksiin on saattanut vaikuttaa myös työn aikana tapahtuneet poikkeamat sekä maa-aineksen rautapitoisuus. Liian korkea pH-arvo ja vähäinen rautapitoisuus estävät hydroksyyli- ja radikaalien synnyn maa-aineksessa, jolloin hapettaminen ei ole kovin tehokasta. Markkinaselvityksessä merkittävämpänä asiana nousi ilmi alan yritysten kiinnostus in situ toteutettavaan kemialliseen hapetukseen.

Avainsanat: kemiallinen hapetus, polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH), kreosootti

Lahti University of Applied Sciences  
Degree Programme in Environmental Technology

HELAKALLIO, AINO: The in situ chemical oxidation of PAH contaminated soil

Bachelor's Thesis in Environmental Engineering, 44 pages, 5 appendices

Spring 2010

## ABSTRACT

---

This thesis concerns the in situ chemical oxidation of PAH contaminated soil. The thesis illustrates the process and its modifications and also introduces oxidants used in the oxidation of PAHs. The oxidation chemicals vary greatly. Every oxidant has its characteristics and their ability to oxidize PAHs differs from each other. An experimental study is also included.

The aim of the theoretical part is to explicate the physical and chemical features of PAHs and creosote, as well as to clarify their behaviour in soil. The theoretical part also clarifies the process of in situ chemical oxidation in detail. Many factors have to be observed to guarantee an effective remediation process. The basics of the remediation process, the features of the oxidant and the contaminant, the physical and chemical properties of the environment, and also the information from the contaminated site need to be known to perform a successful remediation.

The experimental study was conducted with a laboratory scale column experiment. The aim of the experiment was to examine hydrogen peroxide's ability to oxidize creosote contaminated soil. The hydrogen peroxide treatment was conducted in several concentrations. In addition, the experimental study included respiration tests on the treated soil, and a market survey about companies operating in the remediation business.

The reduction of PAHs in the experiment was small. The most likely reason for the small reductions of PAHs from the soil was the iron content and great pH-value in soil. These factors prevent the formation of hydrogen radicals, which are strong oxidizers. Aberrations during the experiment could also have affected the results. The most significant information from the market survey was the companies' strong interest to in situ chemical oxidation.

Key words: chemical oxidation, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), creosote

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	PAH-YHDISTEET	3
2.1	PAH-yhdisteiden ominaisuudet	3
2.2	PAH-yhdisteiden kulkeutuminen ja hajoaminen	4
2.3	Hiilitervakreosootti	5
3	KEMIALLINEN HAPETUS	7
3.1	Yleistä ISCO:sta	7
3.2	ISCO:n tehostaminen	9
3.3	Hapettimen annostusmäärä ja pitoisuus	10
3.4	Hapettimen syöttö maaperään	11
3.5	Kohdetutkimukset	11
4	TYYPILLISIMMÄT HAPETUSKEMIKAALIT	13
4.1	Vetyperoksidikäsittely	13
4.2	Otsonikäsittely	14
4.3	Yhdistetty otsoni- ja vetyperoksidikäsittely	15
4.4	Natriumpersulfaattikäsittely	16
4.5	Natriumpermangaattikäsittely	17
5	YHTEENVETO HAPETUSKEMIKAALEISTA	18
6	ESIMERKKEJÄ KOHTEISTA	22
6.1	Kemiallinen hapetus natriumpermanganaatilla	22
6.2	Kemiallinen hapetus otsonilla	26
7	KOKEELLISEN TYÖN ESITTELY	28
7.1	Tavoitteet	28
7.2	Työn idea	28
8	KOKEELLISEN TYÖN TOTEUTUS	30
8.1	Koejärjestely	30
8.2	Kokeen eteneminen	30
8.3	Respiraatiokokeet	31
8.4	Markkinaselvitys	32

9	KOKEELLISEN TYÖN TULOKSET	33
9.1	Maanäytteet	33
9.2	Vesinäytteet	34
9.3	Respiraatiokokeet	36
9.4	Markkinaselvitys	37
10	TULOSTEN TARKASTELU	38
11	JOHTOPÄÄTÖKSET	40
11.1	Tulevaisuuden näkymät	41
	LÄHTEET	42
	LIITTEET	45

# 1 JOHDANTO

Pilaantuneita maa-alueita on tutkittu Suomessa 1980-luvulta lähtien. Siitä lähtien alueiden määrää on kartoitettu, ja 2000-luvun alussa pilaantuneeksi epäiltyjä maa-alueita oli ainakin 20 000. Näistä suurin osa sijaitsee Etelä-Suomessa. (Vauhkonen 2003.)

Suomessa pilaantuneiden ja pilaantuneiksi epäiltyjen maa-alueiden tutkiminen perustuu ympäristönsuojelulain maaperän pilaamiskieltoon. Laissa määritellään, ettei maahan saa jättää tai päästää ainetta, joka voi aiheuttaa vaaraa tai haittaa terveydelle tai ympäristölle (Ympäristönsuojelulaki 86/2000, 7§). Pilaamiskielto pätee myös pohjaveteen.

Pilaantuneeksi epäiltyjen maa-alueiden pilaantumien vakavuus ja pilaantumien aiheuttamat riskit arvioidaan valtioneuvoston asetuksen maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (Vna 214/2007) perusteella. Asetuksessa määritellään vaiheittainen arviointimenettely, jonka perusteella arvioidaan pilaantumien aiheuttamat mahdolliset kulkeutumis-, ekologiset- ja terveysriskit (Suomen ympäristökeskus 2009).

Arviointimenettelyssä haitta-ainepitoisuuksia verrataan asetuksessa annettuihin kynnysarvoihin sekä alempaan ja ylempään ohjearvoon. Jos maa-aineksesta löytyy kynnysarvon ylittäviä pitoisuuksia haitta-ainetta, on puhdistustarpeen arviointi perusteltua. Ylempää ohjearvo käytetään arvioinnissa muun muassa teollisuus- ja varastoalueilla. Alemmaa ohjearvo käytetään muilla alueilla, joilla ekologinen ja terveydellinen riski on suurempi. (Ympäristöministeriö 2007.)

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan erityisesti polysyklisillä aromaattisilla hiilivedyillä (PAH-yhdisteillä) pilaantuneiden maiden in situ eli paikan päällä tapahtuvaa kemiallista hapetusta. Työn perustana on kokeellinen työ, jonka ideana oli tutkia vetyperoksidin kykyä hapettaa kreosootilla pilaantunutta maata. Kokeellisessa työssä olleen haitta-aineen perusteella työ on rajattu koskemaan

PAH-yhdisteitä. Työssä on paneuduttu lisäksi kemialliseen hapetukseen puhdistusmenetelmänä, sen mahdollisuuksiin ja rajoituksiin sekä sovelluksiin ja muunnelmiin. Näiden asioiden lisäksi on vielä käsitelty muutamia PAH-yhdisteiden hapettamisessa käytettyjä hapetuskemikaaleja.



## 2 PAH-YHDISTEET

Polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä (PAH) esiintyy laajalti ihmisen elinympäristössä. PAH-yhdisteitä syntyy erityisesti orgaanisten yhdisteiden palaessa epätäydellisesti. (Pyy & Hakala 1991, 12.) PAH-yhdisteitä esiintyy muun muassa pakokaasuissa, voimalaitoksien päästöissä sekä kemianteollisuuden päästöistä. Luontaisesti PAH-yhdisteitä syntyy metsäpaloista ja vulkaanisesta toiminnasta. (Goi, Trapido & Kulik 2009, 185.) PAH-yhdisteitä on satoja erilaisia.

### 2.1 PAH-yhdisteiden ominaisuudet

PAH-yhdisteet ovat hiilestä ja vedystä koostuneita yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi bentseenirengasta kiinnittyneinä toisiinsa eri tavoin (Työterveyslaitos 2005). Raskaat PAH-yhdisteet ovat erityinen ongelma ympäristölle (Johnsen, Wick & Harms 2004, 71). Raskaiksi yhdisteiksi luokitellaan PAH-yhdisteet, joissa bentseenirenkaita kolme tai enemmän.

PAH-yhdisteet ovat ympäristölle ja terveydelle haitallisia, joten niille altistuminen voi olla vaarallista. Työterveyslaitoksen Kemikaalit ja työ -julkaisun (2005) mukaan PAH-yhdisteet ovat karsinogeenisia ja aiheuttavat vaaraa lisääntymisterveydelle. PAH-yhdisteille voi altistua ihon, silmien ja hengitysteiden välityksellä. Oireina voi ilmetä ärsytysreaktioita, ihon punoitusta ja valoherkkyyttä. Kaikki PAH-yhdisteet luokitellaan Suomen lainsäädännön mukaan syöpävaarallisiksi. (Työterveyslaitos 2005, 123.)

Suomessa PAH-yhdisteistä vain bentso[a]pyreenille ja naftaleenille on määritelty haitalliseksi todettu pitoisuus ( $HTP_{8h}$  ja  $HTP_{15min}$ ) (Työterveyslaitos 2005, 121). HTP-arvot ovat sosiaali- ja terveysministeriön arvioita hengitysilmassa esiintyvien epäpuhtauksien pienimmistä pitoisuuksista, jotka voivat aiheuttaa ihmiselle haittaa. Haitaksi huomioidaan vaikutukset turvallisuudelle, terveydelle ja lisääntymisterveydelle. Arvot on annettu erityisesti työympäristön turvallisuuden takia ja ne ovat linkittyneitä työterveyslakiin (738/2002). Bentso[a]pyreenille

HTP<sub>8h</sub> on 0,01 mg/m<sup>3</sup>. Naftaleenille on määritelty HTP<sub>8h</sub>-arvoksi 5 mg/m<sup>3</sup> ja HTP<sub>15min</sub>-arvoksi 10 mg/m<sup>3</sup>. (Sosiaali- ja terveysministeriö 2009, 21, 32.)

Maaperän puhdistuksessa noudatetaan valtioneuvoston määrittämiä raja-arvoja. Joillekin yksittäisille PAH-yhdisteille ja PAH-yhdisteiden summapitoisuudelle on määritetty kynnysarvot sekä alemmat ja ylempät ohjearvot valtioneuvoston asetuksessa maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista.

TAULUKKO 1. PAH-yhdisteille annetut kynnysarvot sekä alemmat ja ylempät ohjearvot (Valtioneuvoston asetus 214/2007)

Aine	Kynnysarvo mg/kg	Alempi ohjearvo mg/kg	Ylempi ohjearvo mg/kg
Antraseeni	1	5 (e)	15 (e)
Bentso(a)antraseeni	1	5 (e)	15 (e)
Bentso(a)pyreeni	0,2	2 (t)	15 (e)
Bentso(k)fluranteeni	1	5 (e)	15 (e)
Fenanteeni	1	5 (e)	15 (e)
Fluoranteeni	1	5 (e)	15 (e)
Naftaleeni	1	5 (e)	15 (e)
PAH (summapitoisuus)	15	30 (e)	100 (e)

Taulukossa 1 on esitetty tiettyjen yksittäisten PAH-yhdisteiden kynnysarvot sekä alemmat ja ylempät ohjearvot. Lisäksi taulukossa on esitetty PAH-yhdisteille määritetty summapitoisuus, jossa on huomioitu 13 eri PAH-yhdisteen pitoisuus. Alemman ja ylempään ohjearvon jälkeen olevat kirjaimet (e tai t) kuvastavat riskin haitallisuutta ekologialle (e) tai terveydelle (t). (Valtioneuvoston asetus 214/2007.) Taulukosta voi huomata, että PAH-yhdisteiden aiheuttama riski on ennen kaikkea ekologinen lukuun ottamatta bentso(a)pyreenin alempaa ohjearvoa. Bentso(a)pyreenin terveydelle aiheuttama riski onkin selvä, sillä yhdisteelle on asetettu HTP<sub>8h</sub>-arvo.

## 2.2 PAH-yhdisteiden kulkeutuminen ja hajoaminen

PAH-yhdisteet ovat taipuvaisia sitoutumaan maapartikkeleihin (Tuomi & Vaajasaari 2004, 18). Raskaat PAH-yhdisteet eli yhdisteet, jotka sisältävät useamman kuin kolme bentseenirengasta, ovat heikosti veteen liukenevia (Melber,

Kielhorn & Mangelsdorf 2004) ja Johnsen ym. (2004, 71) ovat havainneet, että yhdisteiden vesiliukoisuus heikkenee melkein logaritmisesti molekyyli­massan kasvaessa. Huonon vesiliukoisuuden vuoksi ne ovat myös huonosti kulkeutuvia.

PAH-yhdisteiden hajoaminen maaperässä on heikkoa yhdisteiden ominaisuuksien takia. Johnsen ym. (2004, 71) toteavat artikkelissaan biologisen hajoamisen vaikeuden syyksi PAH-yhdisteiden taipuvaisuuden sitoutua maapartikkeleihin ja heikon vesiliukoisuuden, jolloin maaperässä esiintyvät bakteeri eivät kykene niitä hajottamaan, sillä bakteerit hajottavat usein vain kemiallisia yhdisteitä, jotka ovat liuenneet veteen. Nämä ominaisuudet myös edesauttavat PAH-yhdisteiden kertymistä maaperään. PAH-yhdisteiden biosaatavuus heikkenee melkein logaritmisesti yhdisteiden molekyyli­painon noustessa. (Johnsen ym. 2004, 71–72.)

PAH-yhdisteet ovat maaperässä heterogeenisesti levittäytyneinä. Voimakkaasti pilaantuneissa kohteissa PAH-yhdisteet voivat esiintyä pisaroina, jolloin pisaroiden pinta-ala on pieni verrattuna tilavuuteen, mikä myös vaikeuttaa PAH-yhdisteiden saatavuutta. (Johnsen ym. 2004, 73.)

### 2.3 Hiilitervakreosootti

Hiilitervakreosootti on mustan ruskeaa tai kellertävää öljyistä nestettä, jossa on tunnistettava tuoksu. Hiilitervakreosoottia valmistetaan tislamalla kivihiilitervasta. Kreosootin kemiallinen koostumus vaihtelee suuresti. Koostumukseen vaikuttaa ennen kaikkea raaka-aineena käytetyn kivihiilen ominaisuudet sekä tislusprosessin kulku. (Melber ym. 2004.)

Kreosootti koostuu sadoista kemikaaleista, joista 90 % on aromaattisia hiilivetyjä (Melber ym. 2004). Vaihtelevan ja monimutkaisen koostumuksen takia kreosootin ominaisuudet ovat vaihtelevia. Työterveyslaitoksen julkaiseman kreosootin kemikaalikortin mukaan kreosootin kiehumislämpötila-alue on 200 - 400 °C ja sulamislämpötila on noin 20 °C. Sen itsesyttymislämpötila on 335 °C ja leimahdus­lämpötila on yli 66 °C. Kreosootin tiheys on 1,0 - 1,17 g/cm<sup>3</sup>. (Työterveyslaitos 2003.)

Kreosootti on ympäristölle myrkyllinen. Sen kulkeutuminen ympäristössä on riippuvaista sen kemiallisista ominaisuuksista sekä ympäristön olosuhteista. Kreosoottia voidaan löytää kaikkialta ympäristöstä ilmasta, vedestä ja eliöstöstä, mutta yleisimmin kreosoottia löydetään maaperästä, pohjavedestä ja vesistöjen sedimenteistä. (Melber ym. 2004). Kreosoottia pidetään myrkyllisenä erityisesti vesieliöille (Työterveyslaitos 2003).

Kreosoottia käytetään puun kyllästämiseen ja parantamaan puun veden kestävyttä (Melber ym. 2004). Kreosootilla kyllästettyä puuta käytetään muun muassa ratapölkyissä sekä sähkö- ja puhelinpylväissä (Pyy & Hakala 1991, 21). Valtioneuvoston antaman asetuksen (8/2003) mukaan kreosoottia ja sillä käsitellyn puun käyttöä rajoitetaan vain teolliseen ja ammatilliseen käyttöön. Rajoitus tuli voimaan heinäkuun alusta 2003 lukien (Valtioneuvoston asetus 8/2003). Rajoituksen toivotaan vähentävän kreosootin käyttöä ja sitä kautta kreosootin aiheuttamaa haittaa ympäristölle ja terveydelle.

### 3 KEMIALLINEN HAPETUS

Kemiallista hapetusta pidetään lupaavana puhdistusmenetelmänä monenlaisille maaperään joutuneille kemiallisille yhdisteille. Kemiallista hapetusta on hyödynnetty orgaanisten epäpuhtauksien hajottamiseen vedestä ja jätevedestä yli 100 vuotta. Nykyään kemiallista hapetusta hyödynnetään myös maaperässä ja pohjavedessä esiintyvien epäpuhtauksien hajottamiseen.

Hapetus voidaan suorittaa joko in situ tai ex situ. In situ -puhdistuksessa maamassaa käsitellään paikallaan, kun taas ex situ -käsittelyssä maamassa kaivetaan pois ja käsitellään muualla. (Goi ym. 2009, 185.) Kemiallinen hapetus on suhteellisen yksinkertainen puhdistusmenetelmä, jossa käytetään hapetinta hapettamaan orgaanisia haitta-aineita maaperästä. Reaktion nopeuttamiseksi voidaan käyttää katalyyttiä. (Valderrama, Alessandri, Aunola, Cortina, Gamisans & Tuhkanen 2009, 594.) Yleisimpinä puhdistuskemikaaleina käytetään permanganaattia, persulfaattia, peroksidia ja otsonia (ITRC 2005, 1).

Seuraavassa paneudutaan lähemmin in situ tapahtuvaan kemialliseen hapetukseen (ISCO, in situ chemical oxidation) ja kemikaaleihin sekä puhdistuskäytäntöihin, joiden avulla pystytään hajottamaan PAH-yhdisteitä maaperästä.

#### 3.1 Yleistä ISCO:sta

In situ tapahtuvaa kemiallista hapetusta pidetään kasvavana puhdistusmenetelmänä useille maaperään joutuneille haitta-aineille, joihin myös PAH-yhdisteet kuuluvat. Kemiallista hapetusta hyödynnetään pääsääntöisesti pilaantuneiden kohteiden kyllästymisvyöhykkeessä ja kapillaarikerroksessa esiintyvien haitta-aineiden puhdistamiseen. (Valderrama ym. 2009, 595.) In situ tapahtuvan kemiallisen hapetuksen parhaita puolia puhdistusmenetelmänä on, ettei siinä muodostu suuria määriä jätettä ja puhdistus pystytään suorittamaan lyhyemmässä ajassa. Tämä tuottaa säästöjä puhdistuskustannuksiin materiaalisäästöjen, valvontaan liittyvien säästöjen ja laitehuoltoon liittyvien säästöjen kautta. (ITRC 2005, 1.)

Epävarmuustekijöinä puhdistusmenetelmässä on maaperässä esiintyvien haitta-aineiden reaktiivisuus sekä haitta-aineiden siirtyminen reagenssin ulottuville (Valderrama ym. 2009, 595). Joissain tapauksissa hapetinta tarvittaisiin niin suuri määrä, ettei kemiallinen hapetus ole taloudellisesti järkevä puhdistusvaihtoehto (ITRC 2005, 2). Jokainen haitta-aine myös tuo oman haasteen puhdistusprosessiin. PAH-yhdisteitä puhdistettaessa maaperästä niiden siirtyminen reagenssin ulottuville saattaa olla ongelmallista, sillä PAH-yhdisteet ovat usein tiukasti kiinnittyneinä maapartikkeleihin ja puhdistusreaktiot tapahtuvat usein vedessä. (Valderrama ym. 2009, 595.) PAH-yhdisteiden täytyy siis ensin siirtyä vesifaasiin, jotta reaktio voisi tapahtua.

Taulukossa 2 on esitetty PAH-yhdisteiden puhdistukseen käytettyjen hapettimien hapetuspotentiaalit. Hapetuspotentiaalin avulla hapettimien voimakkuutta on helppo vertailla. Hapetuspotentiaali ei kuitenkaan määritä hapettimen toimivuutta luonnon oloissa (ITRC 2005, 2).

TAULUKKO 2. Hapetinten voimakkuus (mukaillen Siegrist ym. 2001)

Hapetin	Hapetuspotentiaali (V)
Hydroksyyliiradikaali	2,8
Otsoni	2,1
Natriumpersulfaatti	2,0
Vetyperoksidi	1,8
Permanganaatti (Na/K)	1,7

Luonnon oloissa hapetusreaktioihin eniten vaikuttavat ympäristön olosuhteet, kuten lämpötila, pH, reagenssien konsentraatio, katalyytit, reaktion sivutuotteet ja reaktiota mahdollisesti häiritsevät aineet. Myös kemikaalin annostelutapa maaperään vaikuttaa reaktioon. (ITRC 2005, 2 – 3.)

Annostelutavalla voidaan vaikuttaa haitta-aineen ja reagenssin kohtaamiseen. Ideaalitapauksessa valittu annostelutapa takaisi hapettimen tasaisen leviämisen pilaantuneelle alueelle. Kuitenkin pilaantuneissa kohteissa, joissa on hyvin pysyviä

yhdisteitä, hapettimien täytyy olla vahvoja. Vahvat hapettimet taas kuluvat maan alla nopeasti, jolloin hapettimen leviäminen alueella on rajallista. Miedommat hapettimet ovat vakaampia ja näin ollen leviävät laajemmalle alueelle. (ITRC 2005, 3.) Mietojen hapettimien puhdistusteho ei kuitenkaan välttämättä ole riittävä.

### 3.2 ISCO:n tehostaminen

Tietyt tekijät kohteessa, kuten maan huono läpäisevyys ja vain osittain vedellä kyllästynyt pilaantunut maa, vaikuttavat ISCO:n tehokkuuteen. ISCO on vesifaasiin liittyvä teknologia, joten on tärkeää, että otsonia lukuun ottamatta hapetin laitetaan vedellä kyllästyneeseen tai lähes kyllästyneeseen maakerrokseen. Hapetin tulee myös syöttää maaperään tasaisesti, jottei epäpuhtaus pääse siirtymään käsiteltävän kohteen ulkopuolelle. (ITRC 2005, 21.)

Maaperää hajottamalla voidaan tehostaa ISCO:n toimivuutta, jos maaperän läpäisevyys on ongelma. Tällöin puhdistus voidaan saada tehokkaaksi vähemmillä hapettimen injektointipisteillä. Jokainen kohde on kuitenkin arvioitava erikseen, jottei maaperän hajottaminen johda haitta-aineen leviämiseen. (ITRC 2005, 21.)

Kemiallisen hapetuksen reaktiot tapahtuvat vedessä. Näin ollen maakerroksen kastelusta saattaa olla hyötyä, mikäli puhdistus tapahtuu kyllästymättömässä kerroksessa. Maakerrosta voidaan kosteuttaa annostelemalla suuria määriä hapetinta, keinokastelulla tai lisäämällä maahan pinta-aktiivisia aineita. Hapettimen liika annostelu saattaa kuitenkin johtaa haitta-aineiden ja reaktiotuotteiden siirtymiseen. Vaarana on myös näiden aineiden siirtyminen pohjaveteen. (ITRC 2005, 21.)

Tehostaminen saattaa siis olla hyödyllinen keino edesauttaa hapettimen ja epäpuhtauden välisiä kemiallisia reaktioita. Joissain tapauksissa siihen sisältyvät riskit saattavat kuitenkin olla hyötyjä suuremmat.

### 3.3 Hapettimen annostusmäärä ja pitoisuus

Hapettimen pitoisuuden ja määrän suhteen täytyy huomioida useita tekijöitä. Vaadittavan hapettimen kokonaismäärän täytyy olla riittävä hajottamaan maaperään pidättynyt, veteen liuennut ja liukenematon jae (ITRC 2005, 42). Annostusmäärään vaikuttaa myös se, missä haitta-aine sijaitsee. Reaktioiden tehokas syntyminen vaatii vettä, joten annostusmäärä riippuu siitä, sijaitseeko haitta-aine-esiintymä kyllästyneessä vai kyllästymättömässä kerroksessa (Soil Treatment 2009). Lisäksi täytyy huomioida häviö, joka aiheutuu, kun hapetin reagoi luontaisten pelkistävien aineiden sekä orgaanisen hiilen, suolojen ja karbonaattien kanssa. Maaperän geologia vaikuttaa hapettimen leviämiseen. Lisäksi haluttu reaktionopeus ja vaikutussäde vaikuttavat hapettimen määrään ja pitoisuuteen. (ITRC 2005, 42.)

Teoreettisesti hapettimen määrä halutulle vaikutussäteelle on yhteydessä maa-aineksen huokostilavuuteen (ITRC 2005, 42). Huokostilavuudella tarkoitetaan maapartikkeleiden välistä vedellä tai kaasulla täyttyneen tilan suuruutta. Maahan injektoitu hapetin korvaa huokostilassa olevan nesteen. Kyllästyneessä kerroksessa hapetin siis syrjäyttää huokostilassa olevan veden. Maaperän huokoisuus voidaan laskea jakamalla huokostila maatilavuudella. (ITRC 2005, 42.) Maalaji on yhteydessä maan huokoisuuteen.

Homogeenisessä maassa hapetin leviää sylinterimäisesti. Tämän oletuksen perusteella ja halutun sylinterin säde sekä korkeus huomioiden voidaan laskea puhdistettavan maamassan tilavuus. (ITRC 2005, 43.) Sylinterin säde ja korkeus riippuvat haitta-aineen leviämisalueesta. Kertomalla tämä tilavuus maa-aineksen huokoisuudella saadaan huokostilan suuruus, josta vesi on tarkoitus syrjäyttää. Injektoitavaa hapettimen määrää voidaan verrata tähän tilavuuteen. (ITRC 2005, 43.) Saatava tilavuus on kuitenkin vain teoreettinen, sillä hapettimen määrään vaikuttavat useat tekijät, joten varmaa tilavuutta on mahdotonta laskea.



Hapettimen konsentraatio riippuu hapettimen ominaisuuksista, hapetettavan maamassan tilavuudesta ja injektoitavasta määrästä. Konsentraatio määritetään usein laboratoriokokein huomioiden kyseessä olevan puhdistettavan haitta-aineen ominaisuudet. Hapettimen konsentraatio on huomioitava myös materiaalivalintoja tehdessä. Vahvat hapettimet ja vahvat konsentraatiot syövyttävät monia materiaaleja. (ITRC 2005, 43, 46.)

### 3.4 Hapettimen syöttö maaperään

Tapa, jolla hapetin laitetaan maahan, on oleellinen puhdistuksen onnistumisen kannalta. Tavalla voidaan vaikuttaa hapettimen leviämiseen maaperässä ja näin ollen vaikuttaa siihen, kuinka tehokkaasti maa-aineksessa oleva haitta-aine ja hapetin reagoivat.

Usein hapetin annostellaan maaperään kaivoista, jotka on sijoitettu alueella esiintyvän pilaantumisen kannalta järkevästi eli niin, että mahdollisimman laaja alue pilaantumasta saavutetaan kaivoihin syötettävän hapettimen avulla. Annostelussa on huomioitava, että hapetin kuluu joutuessaan maaperään, jolloin hapettimen tehokas reagointialue pienenee. (ITRC 2005, 46.)

### 3.5 Kohdetutkimukset

Kemiallisen hapetuksen onnistumiseksi puhdistuskohde ja sen ominaisuudet täytyy olla hyvin tutkittuja. Tutkimusten tavoitteena on kartuttaa luotettavasti pilaantuneen alueen laatu ja laajuus eli se kuinka laajalle alueella haitta-aine on levinnyt sekä kuinka voimakkaasti alue on pilaantunut. Altistajat ja mahdolliset altistumisreitit selvitetään. Kohdetutkimuksissa selvitetään myös epäpuhtauden mahdollisia leviämisreittejä ja niihin vaikuttavia ympäristöolosuhteita. (Suomen ympäristökeskus 2006.) Toisin sanoen kohdetutkimuksissa selvitetään pilaantumisen ja puhdistusprosessin aiheuttamaa riskiä ihmiselle ja ympäristölle.

Kohdetietojen perusteella tehdään arvioita kustannuksista ja mahdollisista vaikutuksista ympäristöön. Kohdetutkimuksilla on siis suuri merkitys

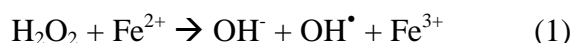
puhdistustoimenpiteiden suunnittelussa. Huolellinen tutkimus takaa luotettavat tiedot kohteesta ja näin ollen osaltaan edesauttaa puhdistuksen onnistumista. Puutteellisesti tehdyt tutkimukset voivat johtaa virheelliseen tietoon haitta-aineen määrästä ja levinneisyydestä, mikä taas vaikuttaa kohteesta tehtäviin kustannussuunnitelmiin ja riskinarviointiin. Virheelliset tiedot saattavat johtaa puhdistustoiminnan pitkittymiseen. (Suomen ympäristökeskus 2006.)

## 4 TYYPILLISIMMÄT HAPETUSKEMIKAALIT

Seuraavassa on esitelty neljä eri hapetuskemikaalia, joita käytetään PAH-yhdisteiden puhdistamiseen maaperässä. Jokaisen hapettimen kohdalla on kerrottu, miten aine reagoi maaperässä sekä mitä hyötyjä ja haittoja sen käytössä on.

### 4.1 Vetyperoksidikäsitely

Vetyperoksidi ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) on yksi eniten käytetyistä kemikaaleista maaperän puhdistamiseen kemiallisella hapetuksella. Pelkästään vetyperoksidia voidaan käyttää hapettimena, mutta usein reaktiossa käytetään myös siirtymämetallien, kuten raudan, kuparin ja sinkin ioneja, jotka katalysoivat vetyperoksidin hajoamista. Katalyytteinä voivat toimia myös maaperässä luontaisesti esiintyvät mineraalit. (Goi ym. 2009, 185.) Tällöin reaktiota kutsutaan Fentonin reaktioksi. Fentonin reaktio on seuraavan reaktioyhtälön mukainen:



Reaktioyhtälön 1 mukaan vetyperoksidi ja ferrorauta ( $\text{Fe}^{2+}$ ) reagoivat, jolloin syntyy hydroksyylianioni, hydroksyyliiradikaali ja ferrorauta hapettuu ferriraudaksi ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Hydroksyyliiradikaaleilla on pariton elektroni, mikä aiheuttaa sen korkean reaktiivisuuden. Hydroksyyliiradikaalit toimivat voimakkaana hapettimena, jotka reagoivat useiden orgaanisten yhdisteiden kanssa (Valderrama ym. 2009, Kakarla & Watts 1997, 11 - 17 mukaan). Kun pH on ympäristössä alle 5, reaktiossa syntyvä ferrirauta voi muuttua takaisin ferroraudaksi, jolloin reaktio voi alkaa alusta ja hydroksyyliiradikaaleja syntyy enemmän (ITRC 2005, 10).

Fentonin reaktion onnistumisen kannalta maaperän pH-arvo on ratkaiseva. pH-arvon tulisi olla maaperässä 2,5 - 3,5 (ITRC 2005, 10). Happeraman olotilan saavuttaminen saattaa vaatia pH:n säätöä. pH:n säätöön käytetään tavallisimmin suolahappoa ( $\text{HCl}$ ), rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) tai etikkahappoa. Alhainen pH saattaa aiheuttaa maaperässä esiintyvien metallien liukenemista pohjaveteen (ITRC 2005, 12).

Usein vetyperoksia käytetään 4 %:n - 20 %:n -vahvuisina liuoksina. Väkevämpiä liuoksia käytettäessä Fentonin reaktion lisäksi saattaa esiintyä muita reaktioita, joista syntyy superhappi-ioneja ( $O_2^{\bullet-}$ ), hydroperoksidi-ioneja ( $HO_2^{\bullet}$ ) ja orgaanisia radikaaleja ( $R^{\bullet}$ ). Lisäksi vahvoja liuoksia käytettäessä saattaa reaktioissa syntyä lämpöä. (ITRC 2005, 11.) Reaktiossa mahdollisesti syntyvä lämpö saattaa edesauttaa haitta-aineen biologista hajoamista, sillä bakteeritoiminta vilkastuu lämpötilan noustessa. Lämmön nousu voi myös lisätä helposti haihtuvien yhdisteiden haihtuvuutta.

Jos vetyperoksidia on maaperässä runsaasti, Fentonin reaktion lisäksi myös muista reaktioista syntyy radikaaleja, mikä lisää reaktioita haitta-aineen kanssa. Lisäksi melkein kaikissa reaktioissa syntyvät välituotteet ovat helpommin biohajoavia kuin alkuperäiset yhdisteet. (ITRC 2005, 11.) Tämä edesauttaa haitta-aineen hajoamista entisestään. Hapetusreaktio vetyperoksidilla tapahtuu melko nopeasti ja puhdistuksessa reaktioiden lopputuotteet ovat vaarattomia ja luonnossa esiintyviä yhdisteitä. Lisäksi vetyperoksidin hajotessa vapautuva happi voi hyödyttää aerobista biohajoamista maaperässä. (Goi ym. 2009, 186.)

#### 4.2 Otsonikäsittely

Otsoni ( $O_3$ ) koostuu kolmesta happiatomista. Kaasuna otsoni on sinertävää tai väritöntä ja sillä on tunnusomainen haju. Otsoni reagoi kiivaasti, joten sen käsittelyssä on noudatettava varovaisuutta. (Työterveyslaitos 1993.)

Otsonia on yleisesti käytetty puhtaan veden valmistuksessa, mutta sitä voidaan hyödyntää myös haitta-aineiden hajottamiseen. Otsonikäsittely eroaa muista kemiallisista hapetusmenetelmistä siinä, että otsoni on kaasu ja se syötetään kaasuna maaperään. Aineen kaasumainen olomuoto tekee käsittelystä kemiallisesti ja fysikaalisesti erilaisen verrattuna muihin, nestemäisiin hapettimiin. (ITRC 2005, 12 - 13.)

Otsoni on hyvin vahva hapetin. Otsoni liukenee veteen paremmin kuin happi, joten sen käyttäminen pilaantuneen maan puhdistamisessa on järkevämpää. Otsoni reagoi kahdella eri tavalla. Reaktioyhtälöt ovat seuraavat:



Reaktioyhtälössä 2 on kuvattu suora reaktio, joka on hitaampi. Reaktioyhtälöt 3 ja 4 kuvaavat reaktioita, joissa syntyy hydroksyyli-radikaaleja, jotka toimivat voimakkaina hapettimina. Reaktiossa 3 otsoni reagoi hydroksidin kanssa, jolloin syntyy hydroksyyli-radikaali. Reaktion onnistumisen kannalta pH:n täytyy olla neutraali tai emäksinen. Hydroksyyli-radikaaleja voi myös syntyä otsonin reagoidessa veden kanssa ultraviolettivalon (UV-valo) vaikutuksesta. (ITRC 2005, 13.)

Vetyperoksidin tapaan myös otsonin reaktioissa vapautuu happea. Tämä saattaa edesauttaa maaperässä tapahtuvaa biologista hajoamista. Otsonointi voi myös aiheuttaa maaperän steriloitumista, mutta ilmiö on vain paikallinen ja väliaikainen. (ITRC 2005, 15.)

#### 4.3 Yhdistetty otsoni- ja vetyperoksidikäsittely

Otsonia ja vetyperoksidia voidaan käyttää myös yhdessä. Tällöin saadaan aikaiseksi reaktio, jossa syntyy enemmän hydroksyyli-radikaaleja. Tämän takia otsoni-vetyperoksidikäsittelyä pidetään hyvin aggressiivisena hapetusmenetelmänä.



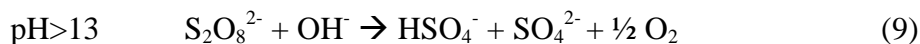
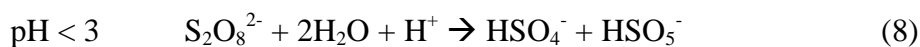
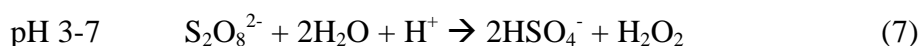
Otsonin ja vetyperoksidin reagoidessa (kaava 5) syntyy hydroksyyli-radikaaleja ja happea. Mitä enemmän hydroksyyli-radikaaleja syntyy, sitä enemmän reaktioita maaperässä olevan haitta-aineen kanssa on. (ITRC 2005, 15 - 16.)

#### 4.4 Natriumpersulfaattikäsittely

Kun persulfaattia liuotetaan veteen, se muodostaa persulfaattianioneja ( $S_2O_8^{2-}$ ), jotka ovat voimakkaita hapettimia, mutta ne ovat hitaita hävittämään orgaanisia yhdisteitä (ITRC 2005, 7).

Ammonium-, kalium- ja natriumpersulfaattia on mahdollista käyttää hapettimena (ITRC 2005, 7). Näiden yhdisteiden ominaisuudet kuitenkin eroavat toisistaan. Ammoniumpersulfatti liukenee hyvin veteen, mutta sen käyttö saattaa aiheuttaa ammoniakkin muodostumista, mikä voi koitua ongelmaksi, jos ammoniakki pääsee pohjaveteen. Kaliumpersulfaatin ongelmana taas on sen huono liukoisuus veteen, joten yleisimmin käytetty persulfaatti on natriumpersulfaatti. Natriumpersulfaatti liukenee veteen kohtalaisesti, eikä siitä synny välitöntä haittaa. (ITRC 2005, 7.)

Persulfaatin hajoamisreaktiot vaihtelevat riippuen konsentraatiosta, ympäristön pH:sta ja hapen saatavuudesta. Lämpö ja ferrosuolojen käyttö lisäävät persulfaatin hapetuskykyä voimakkaasti, sillä näiden avulla syntyy sulfaattiradikaaleja ( $SO_4^{\bullet-}$ ). Nämä radikaalit ovat verrattavissa vetyperoksidi- ja otsonikäsittelyissä syntyviin hydroksyyli- ja otsoniradikaaleihin. (ITRC 2005, 7 - 8.) Seuraavaksi on esitetty persulfaatin reaktioita eri pH-oloissa:



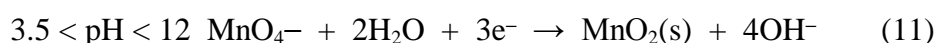
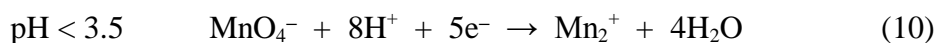
Kuten reaktioyhtälöstä 7 näkee, pH:ssa 3-7 persulfaatin hajotessa voi muodostua vetyperoksidia. Vetyperoksidin syntyminen reaktiossa mahdollistaa myös hydroksyyli- ja otsoniradikaalien synnyn, mikäli olosuhteet ovat siihen suotuisat. (ITRC 2005, 7, 9.)

Persulfaatin käyttö voi tuoda ongelmia erityisesti pH:n suhteen. Persulfaatin käyttö saattaa alentaa pH:ta huomattavasti, jolloin maassa esiintyvät metallit ovat

liukoisempia. Tämä saattaa aiheuttaa metallien siirtymistä pohjaveteen. (ITRC 2005, 7.)

#### 4.5 Natriumpermangaattikäsittely

Natriumpermanganaatti ( $\text{NaMnO}_4$ ) on voimakas hapetin, ja sillä on ainutlaatuinen kyky hapettaa orgaanisten yhdisteiden hiilien välisiä kaksoissidoksia sekä aldehydi- ja hydroksyyli-ryhmiä. Permanganaatin muodostamat reaktiot voivat olla monimutkaisia, sillä permanganaatin sisältämä mangaani (Mn) voi osallistua lukuisiin reaktioihin. (ITRC 2005, 4.) Permanganaatin tärkeimmät reaktiot ovat seuraavat:



Kuten esitetyistä kaavoista (10, 11 ja 12) näkee, permanganaatin reaktiot vaihtelevat ympäristön pH:n mukaan. Reaktiossa 11 syntyvä mangaanidioksidi ( $\text{MnO}_2$ ) on kiinteässä muodossa ja sen muodostuminen saattaa vaikuttaa maaperän läpäisevyyteen. (ITRC 2005, 4.) Mikäli maaperän läpäisevyys alenee, sillä on myös vaikutusta hapettimen leviämiseen maaperässä.

Epävarmuustekijöitä natriumpermanganaatin käytössä voi syntyä, jos käytetään väkeviä liuoksia (yli 10 %), sillä väkevä liuos reagoi kiivaasti jouduttuaan kosketuksiin tiettyjen aineiden, kuten esimerkiksi vetyperoksidin kanssa. Kuten muutkin hapettimet, permanganaatti aiheuttaa maaperässä metallien liukenemista, mikä johtuu hapetusasteen ja pH:n muutoksesta. (ITRC 2005, 7.)

## 5 YHTEENVETO HAPETUSKEMIKAALEISTA

Jokaisella PAH-yhdisteiden puhdistukseen käytetyllä hapetuskemikaalilla on omat vaatimuksensa puhdistuskohteen olosuhteista. Optimoidut olosuhteet takaavat hyvän puhdistustuloksen. Joihinkin olosuhteisiin pystytään vaikuttamaan tai niitä pystytään säätämään, kuten esimerkiksi maa-aineksen pH-pitoisuus. Kuitenkin osa olosuhteista on muuttumattomia, ja niihin ei voida vaikuttaa, esimerkiksi maa-aineksen heterogeenisyys on tällainen tekijä. Tällaisissa tilanteissa puhdistusmenetelmää on muokattava niin, että paras mahdollinen puhdistustulos saadaan aikaiseksi. Hapettimen syöttötavalla, määrällä ja väkevyydellä voidaan vaikuttaa sen leviämiseen ja näin ollen myös vaikuttaa puhdistustulokseen.

Alla olevassa taulukossa (taulukko 3) on koottu yhteen aikaisemmin käsiteltyjen hapettimien ominaisuuksia ja vaatimuksia kemiallisessa hapetuksessa. Taulukossa esitetyt asiat ovat keskeisiä hapetuksen onnistumisen kannalta.



TAULUKKO 3. Hapetus kemikaalien yhteenveto (mukaillen ITRC 2005, 18)

	<b>Peroksidi</b>	<b>Otsoni</b>	<b>Permanga-naatti</b>	<b>Persulfaatti</b>
<b>Kyllästyneen kerroksen käsittely</b>	Toimiva	Toimiva	Toimiva	Toimiva
<b>Mahdolliset haittavaikutukset</b>	Kaasujen kehittyminen, lämmön syntyminen, sivutuotteet, metallien muuttuminen liukoiseksi	Sivutuotteet, metallien muuttuminen liukoiseksi	Sivutuotteet, metallien muuttuminen liukoiseksi	Sivutuotteet, metallien muuttuminen liukoiseksi
<b>pH/alkaalisuus</b>	Tehokas laajalla pH-alueella *	Tehokas laajalla pH-alueella	Tehokas laajalla pH-alueella	Tehokas laajalla pH-alueella
<b>Pysyvyys</b>	Hajoaa helposti joutuessaan kosketuksiin maaperän/ pohjaveden kanssa ellei inhibiittoreita käytetä	Hajoaa helposti joutuessaan kosketuksiin maaperän/ pohjaveden kanssa	Hapetin on hyvin vakaa	Hapetin on hyvin vakaa
<b>Hapen tarve</b>	Maaperän hapen tarve riippuu maalajista; haitta-aineen hapen tarve perustuu sen kokonaismassaan ja massa jakaumaan (imeytynyt, liuennut ja vapaa faasi)			
<b>Maan läpäisevyys ja heterogeenisyys</b>	Maaperän huono läpäisevyys ja heterogeenisyys vaikeuttavat hapettimen leviämistä			

\* pätee vain peroksidikäsittelyyn, Fentonin reaktiossa pH-alue on suppea

Taulukon mukaan kaikkien esiteltyjen hapettimien on havaittu toimivan hyvin kyllästyneessä kerroksessa. Myös kyllästymättömässä kerroksessa olevia haitta-aineita voidaan puhdistaa aikaisemmin esitettyjen tehostuskeinojen avulla. Mahdolliset haittavaikutukset kaikkien hapettimien kohdalla ovat samanlaiset, paitsi lämmöntuotto on vain vetyperoksidille ominainen reaktio. Mahdollisiin haittavaikutuksiin vaikuttavat myös muut puhdistusprosessin olosuhteet, sillä maan aineksen pH-arvolla on suuri merkitys metallien liukoisuuteen. Hapettimen

pysyvyys vaikuttaa hapettimen leviämiseen maa-aineksessa sekä myös reaktioiden kiivauteen. On myös hyvä huomata, että taulukossa on esitetty kaikkien hapettimien toimivan tehokkaasti laajalla pH-alueella. Vetyperoksidin kohdalla tämä pätee vain vetyperoksidilla tapahtuvaan hapetukseen, ei Fentonin reaktioon, jossa pH-alue on suppea.

Taulukossa 4 on esitetty aiemmin käsiteltyjen hapettimien kyky puhdistaa tiettyjä haitta-aineita. Haitta-aineet on jaoteltu perustuen siihen ovatko ne helposti, vaikeasti vai erittäin vaikeasti puhdistettavia tietyllä hapettimella.

TAULUKKO 4. Hapettimien tehokkuus eri haitta-aineisiin (mukaillen ITRC 2005, 17)

Hapetin	Helposti puhdistettavat haitta-aineet	Vaikeasti puhdistettavat haitta-aineet	Erittäin vaikeat haitta-aineet
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe</b>	TCA, PCE, TCE, DCE, VC, BTEX, fenolit, 1,4-dioksaani, MTBE, TBA, räjähteet	DCA, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PAH, hiilitetrakloridi, PCB:t	CHCl <sub>3</sub> , pestisidit
<b>Otsoni</b>	PCE, TCE, DCE, VC, BTEX, fenolit, MTBE, TBA, räjähteet	DCA, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PAH	TCA, hiilitetrakloridi, CHCl <sub>3</sub> , pestisidit, PCB
<b>Otsoni/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	TCA, PCE, TCE, DCE, VC, BTEX, fenolit, 1,4-dioksaani, MTBE, TBA, räjähteet	DCA, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PAH, hiilitetrakloridi, PCB	CHCl <sub>3</sub> , pestisidit
<b>Permanganaatti K/Na</b>	PCE, TCE, DCE, VC, BTEX, PAH, fenolit, räjähteet	bentseeni, pestisidit	TCA, hiilitetrakloridi, CHCl <sub>3</sub> , pestisidit, PCB
<b>Aktivoitu persulfaatti</b>	PCE, TCE, DCE, VC, BTEX, fenolit, 1,4-dioksaani, MTBE, TBA	PAH, pestisidit, räjähteet	PCB

Kuten taulukosta näkee, PAH-yhdisteet on luokiteltu vaikeasti puhdistettaviin haitta-aineisiin kaikkien muiden taulukossa esitettyjen hapettimien kohdalla paitsi permanganaatin. Permanganaatilla hapetettaessa PAH-yhdisteet lukeutuvat helposti puhdistettaviin epäpuhtauksiin. PAH-yhdisteiden moninaisuus ja vaihtelevat ominaisuudet tekevät niistä vaikeita haitta-aineita puhdistaa. Vaikka vetyperoksidi on hyvin yleisesti käytetty hapetin myös PAH-yhdisteiden hapettamiseen, taulukko osoittaa, ettei se ole välttämättä paras vaihtoehto.

## 6 ESIMERKKEJÄ KOHTEISTA

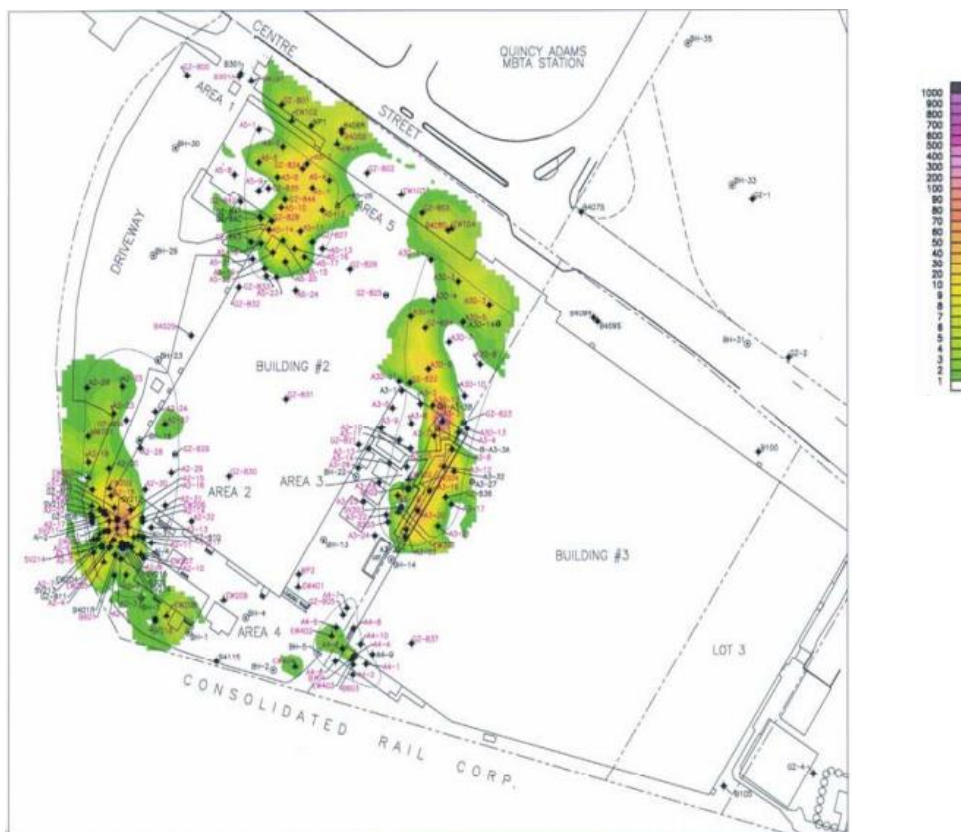
Seuraavana on esitetty kaksi kohdetta, joissa on puhdistettu PAH-yhdisteitä maaperästä in situ toteutetulla kemiallisella hapetuksella. Näiden esimerkkien on tarkoitus havainnollistaa eri kemikaalien toimivuutta todellisissa kohteissa sekä myös valaista in situ tapahtuvan kemiallisen hapetuksen toteutusta.

Hapetuskemikaaleina kohteissa käytettiin natriumpermanganaattia ja otsonia.

Esimerkkikohteet on lisäksi valittu hyvin erilaisista ympäristöoloista, jolloin voidaan todistaa, että kemiallinen hapetus on toimiva puhdistusmenetelmä hyvin vaihtelevissa olosuhteissa.

### 6.1 Kemiallinen hapetus natriumpermanganaatilla

Kohde sijaitsi entisen tuotantolaitoksen alueella Quincyssä Massachusettsissa. Maaperä oli pilaantunut PAH-yhdisteillä, ja hapettimena puhdistuksessa käytettiin natriumpermanganaattia. Kohteessa ollut tuotantolaitos oli ollut toiminnassa vuosina 1951 – 2001. Puhdistettava alue sijaitsi parkkialueen alapuolella, jossa maa oli täyttömaata. Vuonna 1999 PAH-yhdisteitä löydettiin maaperästä ja pohjavedestä sallittuja arvoja suurempi määrä ja vuonna 2000 löydettiin lisäksi raakaöljy- peräisiä hiilivetyjä ja lyijyä. Nämä hiilivedyt sisälsivät muun muassa kloorattuja haihtuvia orgaanisia yhdisteitä ja niiden biologisesta hajoamisesta peräisin olevia hajoamistuotteita. (ITRC 2005, D-11.) Puhdistustyö toteutettiin osittain talviaikaan, jolloin lämpötila on alle nolla Celsius-astetta (Massachusetts weather 2010). Maaperän lämpötila vaikuttaa puhdistuksessa tapahtuviin kemiallisiin reaktioihin sekä maaperän bakteerien toimintaan.



KUVIO 1. Kokonas VOC-pitoisuus pohjavedessä alueella ennen puhdistusta (ITRC 2005, D-15)

Kuviossa 1 on esitetty kohde ja haitta-aineen leviäminen ennen puhdistuksen aloittamista. Haitta-aine on selkeästi rajautunut kolmelle eri alueelle, joissa haitta-ainepitoisuus vaihtelee. Jokaisen alueen keskiosissa on voimakkaimmin pilaantuneet alueet (merkitty kellertävällä ja punertavalla värillä) ja reunoilla pitoisuus on pienempi (merkitty vihertävillä sävyillä).

Puhdistussuunnitelmana oli toteuttaa kaksivaiheinen pilot-kokoinen puhdistus vuosina 2000 ja 2001 sekä sen jälkeen täysimittainen puhdistus vuonna 2002. Permanganaatilla tapahtuvaa kemiallista hapetusta käytettiin kohteessa täydentävänä puhdistusmenetelmänä kiihdyttämään puhdistusta. Varsinaisena puhdistusmenetelmänä oli niin sanottu pump and treat -menetelmä (ITRC 2005, D-11). Tässä menetelmässä pilaantunut pohjavesi pumpataan maanpinnalla olevaan käsittelylaitokseen käsiteltäväksi (Penttinen 2001, 44). Puhdistustoiminnan ehtona alueen viranomaisille oli, ettei puhdistus heikennä alueen pohjaveden laatua tai vaaranna pohjavesivarantoja (ITRC 2005, D-11).

Ensimmäisen pilot-kokeen tarkoituksena oli selvittää hapettimen toimivuus kohteessa. Puhdistuksen jälkeen pohjavedestä otettujen näytteiden perusteella pohjaveden VOC-pitoisuudet (volatile organic compounds, haihtuvat orgaaniset yhdisteet) vähenivät puhdistuksen johdosta. Tulosten perusteella hapetin todettiin toimivaksi kohteeseen. Tässä pilot-kokeessa natriumpermanganaattia lisättiin viiteen injektointikaivoon yhteensä noin 1900 kilogrammaa. Jokaisen injektointikaivon vaikutusalueeksi todettiin 3 m – 4,5 m. (ITRC 2005, D-11 – D-12.)

Toisessa pilot-kokeessa testattiin pienemmän permanganaattimäärän (noin 180 kg) lisäämistä alueelle, jonka läpäisevyys oli huonompi aikaisempaan alueeseen verrattuna. Testattiin myös kahta eri injektointimenetelmää. Myös tässä kokeessa vaikutussäteeksi saatiin noin 4,5 metriä. (ITRC 2005, D-12.)

Pilot-kokeiden tulokset osoittivat, että menetelmä vähentää merkittävästi pohjaveden VOC-yhdisteiden pitoisuuksia ja on näin ollen käyttökelpoinen puhdistusmenetelmä alueelle (ITRC 2005, D-13).

Varsinaisessa puhdistuksessa vuonna 2001 alueelle asennettiin 114 injektointipistettä, joissa putkimateriaali oli PVC-muovia tai metallia. Pisteet asennettiin 3,6 – 4,2 metrin syvyyteen. Rajallisen injektiokapasiteetin takia osalle aluetta asennettiin kolme halkaisijaltaan suurempaa putkea. Puhdistuksen aikana seurattiin pohjaveden laatua sekä esimerkiksi VOC-pitoisuuksia, veden väriä ja liuenneiden metallien pitoisuuksia. Permanganaatti syötettiin käyttäen painovoiman ja uppoumapumpun yhdistelmää. Syöttö johdettiin maahan paineistetulla jakeluputkisto- ja monipistejakelujärjestelmällä. (ITRC 2005, D-13.)

Puhdistuksessa täytyi huomioida injektointialueiden erilaiset ominaisuudet, kuten esimerkiksi haitta-aineiden pitoisuudet ja maaperän läpäisevyys, joiden avulla maahan syötetyt hapetinannokset optimoitiin. Kaiken kaikkiaan kunnostuksen aikana maahan syötettiin permanganaattia yli 20 000 kilogrammaa. (ITRC 2005, D-14.)

Puhdistuksen jälkitarkkailussa seurattiin pohjaveden haitta-ainepitoisuuksia ja havaittiin VOC-pitoisuuksien pienentyneen. Kuitenkin alueelle jäi kohtia, joissa VOC-pitoisuudet olivat vielä korkeita. Näiden kohtien havaittiin olevan alueilla, joissa injektointikapasiteetti ei ollut riittävä. (ITRC 2005, D-14.)



KUVIO 2. Kokonais-VOC-pitoisuudet pohjavedessä ensimmäisen kunnostuksen jälkeen (ITRC 2005, D-16)

Kuviossa 2 näkee selvästi, että tietyille alueille kohteessa on jäänyt vielä haitta-ainetta. Kuitenkin VOC-yhdisteiden pitoisuudet ovat kuvioiden perusteella laskeneet merkittävästi.

Vuonna 2002 toteutettiin vielä kunnostus, jossa keskityttiin kuviossa 2 näkyville alueille, joihin oli vielä jäänyt VOC-yhdisteitä. Kunnostus toteutettiin suoraisäysmenetelmällä, jolloin maahan kaivettuun ojaan, kooltaan 15 metriä kertaa 1,5 metriä, lisättiin natriumpermanganaattia. Oja oli syvyydeltään kaksi metriä pohjaveden pinnan alapuolella. Käsitellyn jälkeen pohjaveden tarkkailua jatkettiin. (ITRC 2005, D-14.)

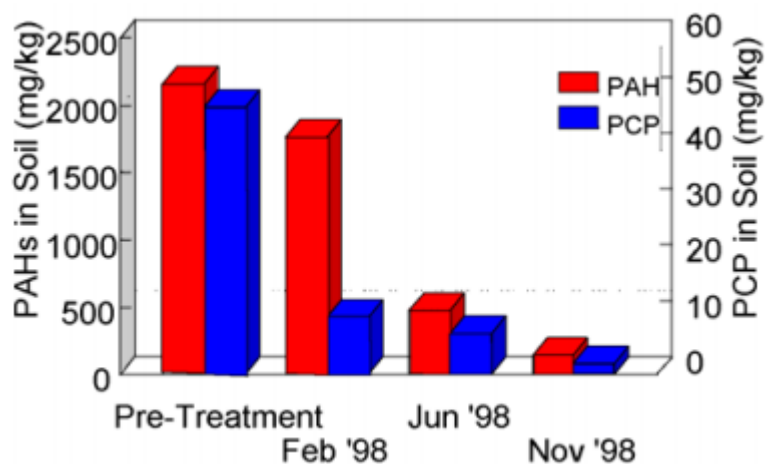
## 6.2 Kemiaallinen hapetus otsonilla

Kohde sijaitsi Sonoman maakunnassa Kaliforniassa, missä ilmasto on kesäkuukausina kuuma ja kuiva, mutta talvisin hyvin kostea. Kohteessa sijaitsi entinen puunkäsittelylaitos. Puhdistettavina kohteessa olivat entisen käsittelylaitoksen alue sekä junaradan vieressä sijaitseva puunkäsittelykemikaalien purkualue. Maa-aineksen todettiin pilaantuneen pentakloorifenolilla (PCP) ja kreosootilla. (ITRC 2005, D-51.) Kreosootti koostuu pääasiassa PAH-yhdisteistä. Hapetinkemikaalina puhdistuksessa käytettiin otsonia. Kohde oli päällystetty ja topografialtaan tasainen. Maaperä koostuu erittäin heterogeenisesti kerrostuneesta silttisestä hiekasta ja savesta. Puhdistuksen aikana alueen sääoloihin vaikutti El Niño-ilmiö, mikä aiheutti pohjavedenpinnankorkeuden vaihtelun 1 - 11 metrin välissä. Puhdistus toteutettiin vuosina 1997 - 1998. (ITRC 2005, D-51, D-53.)

Kohteesta kerättiin kaksikymmentä maanäytettä ennen käsittelyä. Niiden perusteella löydetty suurin pitoisuus PCP:tä oli 220 mg/kg ja PAH-yhdisteitä oli 5,680 mg/kg. Myös pohjavedestä löytyi pieniä määriä liuenneita PAH-yhdisteitä. (ITRC 2005, D-52.)

Käsittely kohteessa oli koeluontoinen. Pilaantuneet alueet käsiteltiin erillään. Käsittelylaitoksen yhteyteen annosteltiin otsonia kolmesta kaivosta ja purkualuetta käsiteltiin viidestä kaivosta. Otsonia injektoitiin kyllästyneeseen kerrokseen pohjaveteen sekä kyllästymättömään kerrokseen. Puhdistusta monitoroitiin erilaisilla antureilla, jotka oli asennettu maahan. Tarkoituksena oli seurata olosuhteiden muutoksia maaperässä. Antureilla mitattiin maaperän kosteutta, lämpötilaa ja huokoskaasuja. (ITRC 2005, D-53.)





KUVIO 3. PAH- ja PCP-yhdisteiden vähenemä kohteessa (ITRC 2005, D-53)

Kuviossa 3 on esitetty PAH- ja PCP-yhdisteiden vähenemä puhdistuksen ansiosta. PAH-yhdisteet on esitetty kuviossa punaisilla pylväillä ja PCP-yhdisteet sinisillä pylväillä. Kuvioista voidaan havaita, että molempien yhdisteiden väheneäminen puhdistuksen aikana oli merkittävä.

Puhdistus kohteessa oli onnistunut. Haitta-ainepitoisuudet maassa pienenevät keskimäärin 93 %. PCP- ja PAH-pitoisuudet pienenevät myös liuenneiden jakeiden osalta. Tuloksista voitiin lisäksi todeta, että hapetin toimi kaikkiin haitta-aineisiin tasapuolisesti eikä vain helposti liukeneviin kaksi- ja kolmerenkaisiin PAH-yhdisteisiin sekä PCP:hen. Hapetinta annosteltiin maahan noin 3600 kilogrammaa. (ITRC 2005, D-54.)

## 7 KOKEELLISEN TYÖN ESITTELY

Kokeellisen työn tarkoituksena oli selvittää, millaisia käyttömahdollisuuksia vetyperoksidikäsittelyllä on kreosootilla pilaantuneiden maiden puhdistuksessa hallituissa olosuhteissa. Projektin kokeellinen työ tehtiin Almalab Oy:n tiloissa Lahden tiede- ja yrityspuiston rakennuksessa.

### 7.1 Tavoitteet

Tavoitteena oli tutkia kreosootilla pilaantuneen maan puhdistumista vetyperoksidikäsittelyllä laboratoriomittakaavassa kolonnikokeilla. Vetyperoksidikäsittelyn jälkeen maa-aineksen bakteeritoimintaa mitattiin respiraatiokokein, sillä voitiin olettaa, että vetyperoksidin maa-ainekseen tuoma happi kiihdyttää kreosootin luontaista hajoamista. Lisäksi projektiin sisältyi markkinaselvitys, jolla selvitettiin puhdistusmenetelmän markkinapotentiaalia ja toteuttamiskelpoisuutta Suomessa.

### 7.2 Työn idea

Jokaiseen kolonniin punnittiin yksi kilogramma kreosootilla pilaantunutta maata. Vetyperoksidikäsittely toteutettiin viidellä eri vahvuudella ja yhdellä vesikäsittelyllä, joka toimi kontrollikäsittelynä. Käsittelyt toistettiin kolmena rinnakkaisena kokeena. Taulukossa 5 on esitetty kaikki eri käsittelyt. Taulukosta näkyy käsittelyn numero, vetyperoksidin moolimäärä ja väkevyys sekä lisätty nestemäärä per päivä.

TAULUKKO 5. Vetyperoksidikäsittelyt

Nro	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - väk. %	Nestemäärä ml
0.	vesi		670
1.	0,1	0,25	401
2.	0,5	1,00	502
3.	1,0	2,00	502
4.	2,0	3,00	669
5.	3,0	5,00	602

Kolonneihin lisättiin jokaisen käsittelyn mukainen määrä vetyperoksidiliuosta kolmena päivänä peräkkäin. Kolonnien läpi valuva neste kerättiin tummiin 1 litran lasipulloihin.

## 8 KOKEELLISEN TYÖN TOTEUTUS

### 8.1 Koejärjestely

Kolonnit oli valmistettu HDPE-putkesta, jonka halkaisija oli 80 millimetriä. Aluksi kolonnit asetettiin telineeseen ja nimettiin. Kolonnit numeroitiin vetyperoksidikäsittelyn väkevyyden mukaisesti nollasta viiteen ja rinnakkaiskolonnit nimettiin A-C. Sama nimeäminen tehtiin myös kolonnien alle asetetuille lasipulloille, jotta jatkossa olisi yksilöitävissä kolonnikohtaiset vesinäytteet. Kokeellisessa työssä käytetty maa oli peräisin Mikkeliä sijaitsevalta kiinteistöltä, jossa on aiemmin toiminut kreosoottikyllästämö. Maa oli melko tasalaatuista hiekkaa. Kuva koejärjestelystä löytyy liitteestä 1.

Jokaisen kolonnin pohjalle asetettiin pala harsokangasta, joka esti hienoineksen valumisen näytepulloon. Seuraavaksi punnittiin 500 grammaa kreosootilla pilaantunutta maata kolonnin pohjalle. Maan päälle asetettiin hajotuskiekko (liite 2). Hajotuskiekon päälle laitettiin toiset 500 grammaa maata. Päälimmäiseksi asetettiin toinen hajotuskiekko. Hajotuskiekkojen tarkoituksena oli ohjata nestevirtausta kolonnissa ja varmistaa nesteen leviäminen tasaisesti maa-ainekseen.

### 8.2 Kokeen eteneminen

Kokeellinen työ aloitettiin vesikäsitelystä. Kolonneihin (0A..0C) lisättiin kolmena peräkkäisenä päivänä 670 millilitraa noin 20 °C:sta vettä. Seuraavalla viikolla aloitettiin vetyperoksidikäsitelyt kolonneille 1A-2C. Kolmena peräkkäisenä päivänä kolonneihin 1A-1C lisättiin 401 ml 0,25 prosenttista vetyperoksidia ja kolonneihin 2A-2C lisättiin 502 ml 1 prosenttista vetyperoksidia. Käsitelyjä jatkettiin taas seuraavalla viikolla loppuihin kolonneihin eli kolonneihin 3A-5C. Kolonneihin lisättiin suunniteltu määrä vetyperoksidia kolmena peräkkäisenä päivänä. Kolonneihin 3A-3C lisättiin 502 millilitraa 2 prosenttista vetyperoksidia, kolonneihin 4A-4C laitettiin 669 ml 3 prosenttista vetyperoksidia ja kolonneihin 5A-5C lisättiin 602 ml 5 prosenttista vetyperoksidia.

Lasipulloja, joihin kolonneihin lisätty neste valui, vaihdettiin tarpeen mukaan. Jokaista kolonnia kohden tarvittiin 2-3 lasipulloa. Pullot vaihdettiin tarvittaessa ennen uutta nestelisyästä ja samalla vaihdettuun pulloon merkittiin poisottopäivämäärä. Täysiä lasipulloja säilytettiin suljettuina vetokaapissa hajujen leviämisen ehkäisemiseksi. Pullojen korkit oli kierretty vain kevyesti kiinni, jottei pulloon päässyt muodostumaan painetta vetyperoksidin hajoamisen seurauksena.

### 8.3 Respiraatiokokeet

Respiraatiokokeet suoritettiin kolonneissa olleista vetyperoksidikäsitellyistä maista. Kokeet suoritettiin Helsingin yliopiston laboratoriossa Apollo 9000Hs TOC -analysaattorilla.

Maanäytteitä analysoitiin laitteistolla yhteensä seitsemän kappaletta. Jokaisesta kolmen kolonnin muodostamista rinnakkaisnäytteistä tehtiin kokoomanäyte, jonka hiilidioksidin tuotto aikayksikössä analysoitiin laitteistolla. Lisäksi näytteenä oli käsittelemätöntä kreosoottimaata. Näytteet numeroitiin nollasta kuuteen.

Maanäytteitä punnittiin noin 10 grammaa näytepulloihin. Tarkat massat merkittiin muistiin. Kaikki näytepullot suljettiin samanaikaisesti. Pullojen annettiin stabiloitua ennen mittausta noin 20 minuuttia. Näytepullot asetettiin laitteeseen haluttuun järjestykseen ja laitteisto ohjelmoitiin tietokoneen avulla suorittamaan mittaus. Mittaus toteutettiin kaksi kertaa niin, että mittauskierrosten välille jäi 2 tuntia 14 minuuttia. Laitteiston kontrollinäyte oli mittauksessa mukana vain yhden kerran. Mittausten jälkeen mittaustulokset saatiin Excel-taulukoina.

Mittauksien jälkeen näytepulloista määritettiin kaasutilavuus pipetoimalla vettä pulloihin vaa'an päällä kunnes pullot täyttyivät. Veden painosta voitiin päätellä pullon kaasutilavuus, sillä yksi gramma vettä on tilavuudeltaan yksi millilitra. Jokaisen näytepullon kaasutilavuus merkittiin ylös. Maan massan, kaasutilavuuden ja analyysitulosten avulla tulokset muutettiin grammoiksi hiiltä jokaista maa-grammaa kohden.

Laitteistosta saadut tulokset muutettiin kaavan 13 avulla kokonaishiilen määräksi grammatuntia kohden [ $\mu\text{gC/gh}$ ].

$$((T_2 - T_1) * V * V_{\text{ilma}}) / (m * t) \quad (13)$$

Kaavassa  $T_2$  on jälkimmäisen laitteistolla tapahtuneen näyteajon tulos ja  $T_1$  on vastaavasti ensimmäisen ajon tulos [ $\mu\text{gC}$ ].  $V$  tarkoittaa laitteiston injektoiman näytteen tilavuutta, joka tässä tapauksessa oli yksi millilitra.  $V_{\text{ilma}}$  on näyteastiassa olleen ilmatilan tilavuus millilitroina. Massa  $m$  on näytteen massa, joka ilmoitetaan grammoina ja  $t$  tarkoittaa mittausten välissä ollutta aikaa tunteina.

#### 8.4 Markkinaselvitys

Markkinaselvitys toteutettiin sähköpostikyselynä, ja se koski viittä Suomessa pilaantuneiden maiden käsittelyn parissa toimivaa yritystä: Ekokem-Palvelu Oy, Doranova Oy, YIT, Suomen Erityisjäte Oy ja SoilRem Oy. Sähköpostiviestissä selvitettiin ensin projektin tarkoitusta ja taustaa, minkä jälkeen esitettiin kysymykset, joihin yritysten toivottiin vastaavan.

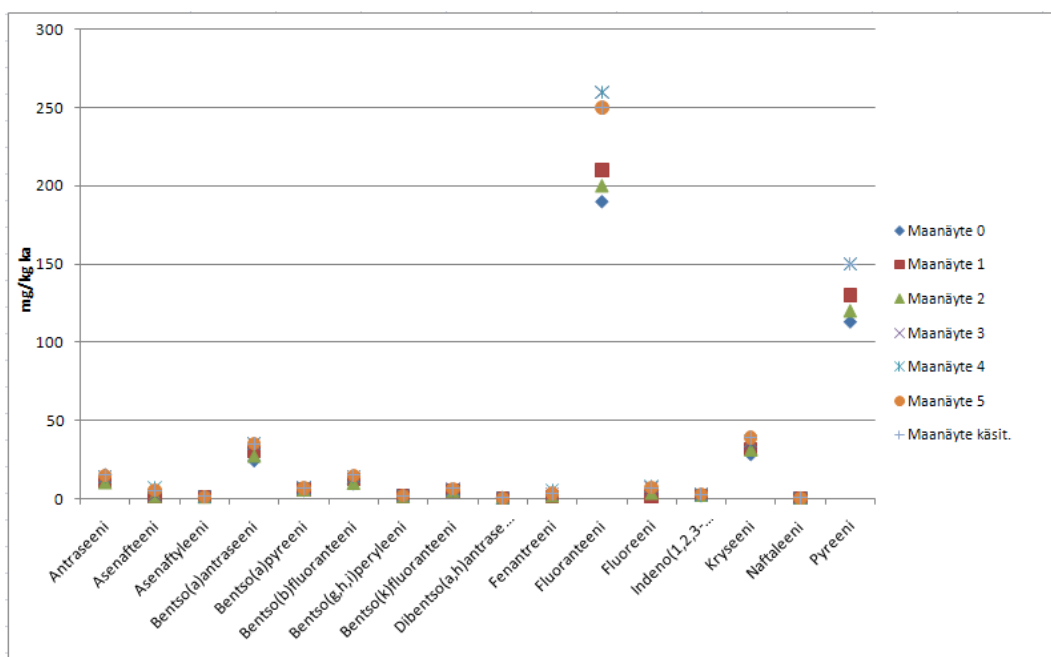
Markkinatutkimuksen tavoitteena oli selvittää uuden mahdollisen tutkimusmenetelmän markkinapotentiaalia sekä innovatiivisuutta. Yrityksille lähetetty sähköpostiviesti on liitteenä (liite 3).

## 9 KOKEELLISEN TYÖN TULOKSET

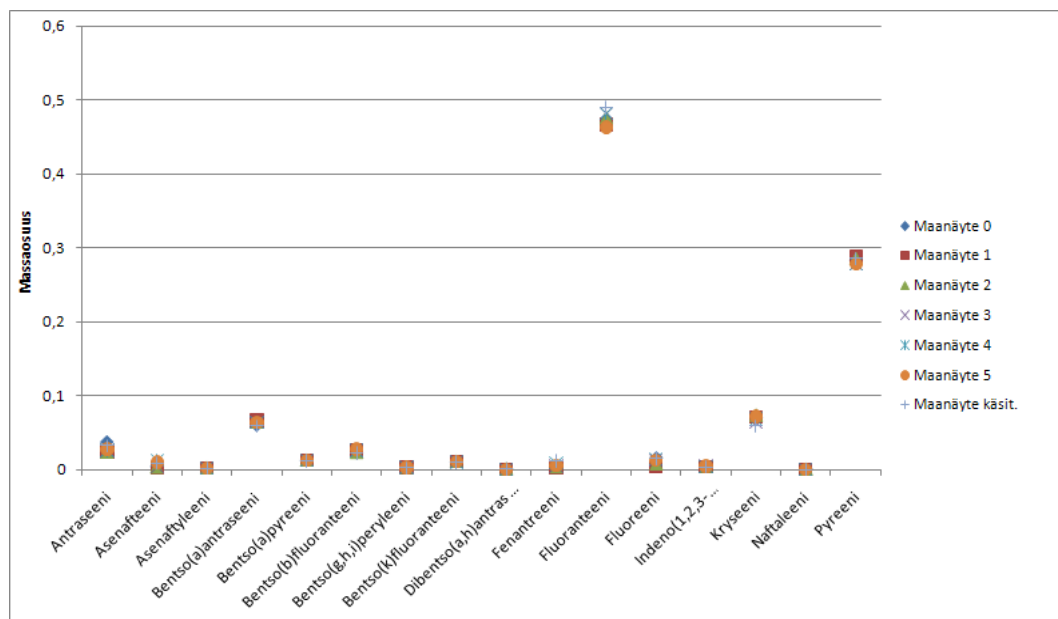
Maa- ja vesinäytteet toimitettiin analysoitavaksi Ramboll Analytics Oy:lle. Analysoituja maanäytteitä oli yhteensä seitsemän ja vesinäytteitä kahdeksan kappaletta. Maanäytteissä muodostettiin kokoomanäytteet jokaisesta kolmesta rinnakkaiskolonnista. Lisäksi analysoitavaksi lähetettiin näyte käsittelemättömästä kreosoottimaasta. Kolonnien 3A, 3B ja 3C vesinäytteet analysoitiin. Lisäksi valittiin jokaisesta eri vetyperoksidikäsittelystä sattumanvaraisesti yksi kolonni, jonka vesinäyte analysoitiin. Kaikista maa- ja vesinäytteistä analysoitiin polysykliset aromaattiset hiilivedyt. Käsittelemättömän maan pH vaihteli välillä 6,08 - 6,21. Tieto on peräisin toisen tutkimuksen yhteydessä tehdyistä mittauksista.

### 9.1 Maanäytteet

Alla esitetyt kuvaajat (kuvio 4 ja kuvio 5) on tehty maanäytteiden analyysitulosten perusteella. Maanäytteiden tarkat tulokset ovat liitteenä (liite 4). Kuviossa 4 on esitetty eri PAH-yhdisteiden määrä maanäytteissä [mg/kg ka]. Kuvion perusteella voidaan havaita, että kaikissa maanäytteissä esiintyi eniten fluoranteenia ja pyreenia. Suurimmat pitoisuudet löytyivät maanäytteestä 4.



KUVIO 4. PAH-yhdisteiden määrä maanäytteissä



KUVIO 5. Yksittäisten PAH-yhdisteiden määrä suhteutettuna PAH-yhdisteiden kokonaismäärään

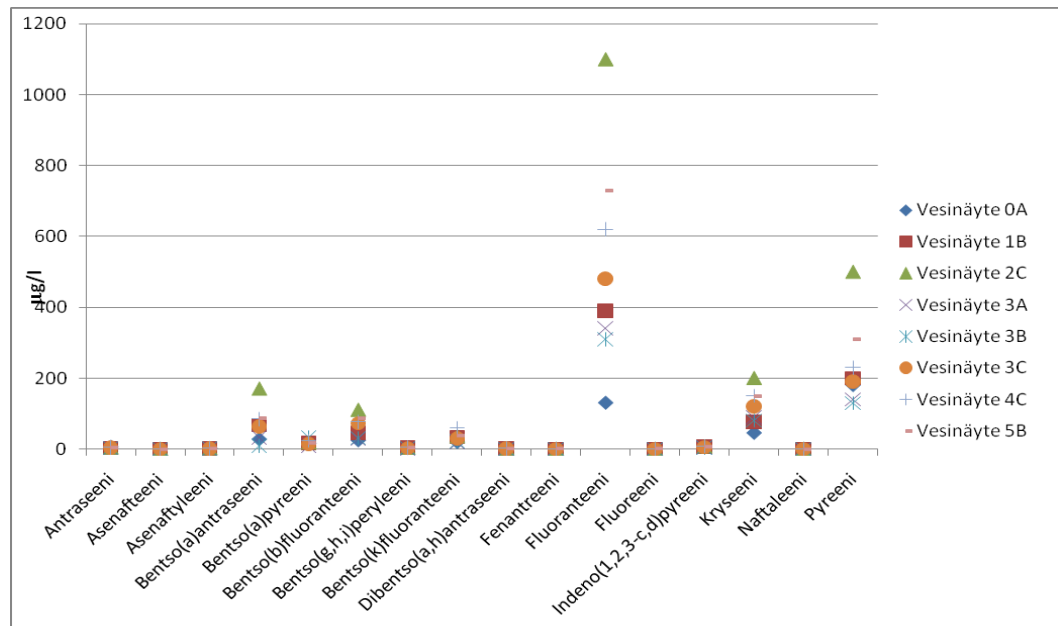
Kuvioon 5 on laskettu yksittäisten PAH-yhdisteiden määrä suhteutettuna polysyklisen aromaattisten hiilivetyjen kokonaismäärään. Kuviosta voidaan havaita, että vaikka aineiden pitoisuuksissa on eroja eri maanäytteiden välillä niiden suhteelliset massaosuudet ovat suurin piirtein samansuuruisia.

## 9.2 Vesinäytteet

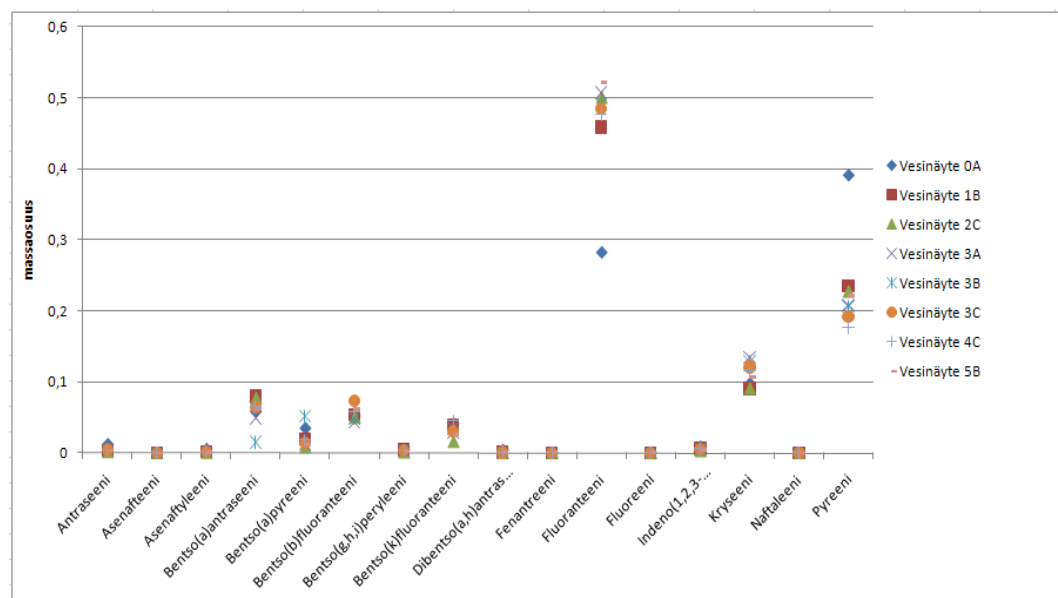
Vesinäytteiden analyysitulosten perusteella tehtiin alla olevat kuvaajat (kuvio 6 ja kuvio 7). Vesinäytteiden tarkat tulokset ovat liitteenä (liite 5).

Kuviossa 6 on esitetty yksittäisten PAH-yhdisteiden määrä jokaisessa vesinäytteessä. Pitoisuudet on esitetty mikrogrammoina litraa kohden ( $\mu\text{g/l}$ ). Aivan kuten maanäytteissäkin, vesinäytteistä löytyi suurimpina pitoisuuksina fluoranteenia ja pyreenia. Vesinäytteiden fluoranteeni- ja pyreenipitoisuuksissa oli enemmän hajontaa näytteiden välillä.





KUVIO 6. PAH-yhdisteiden määrä vesinäytteissä



KUVIO 7. Yksittäisten PAH-yhdisteiden määrä suhteutettuna PAH-yhdisteiden kokonaismäärään

Kuvioon 7 on laskettu yksittäisten PAH-yhdisteiden määrä suhteutettuna PAH-yhdisteiden kokonaismäärään. Fluoranteenin ja pyreenin hajonta näytteiden välillä pienenee, kun pitoisuudet on suhteutettu PAH-yhdisteiden kokonaismäärään. Vesinäytteen 0A tulos on poikkeava muiden näytteiden massajakaumiin verrattuna.

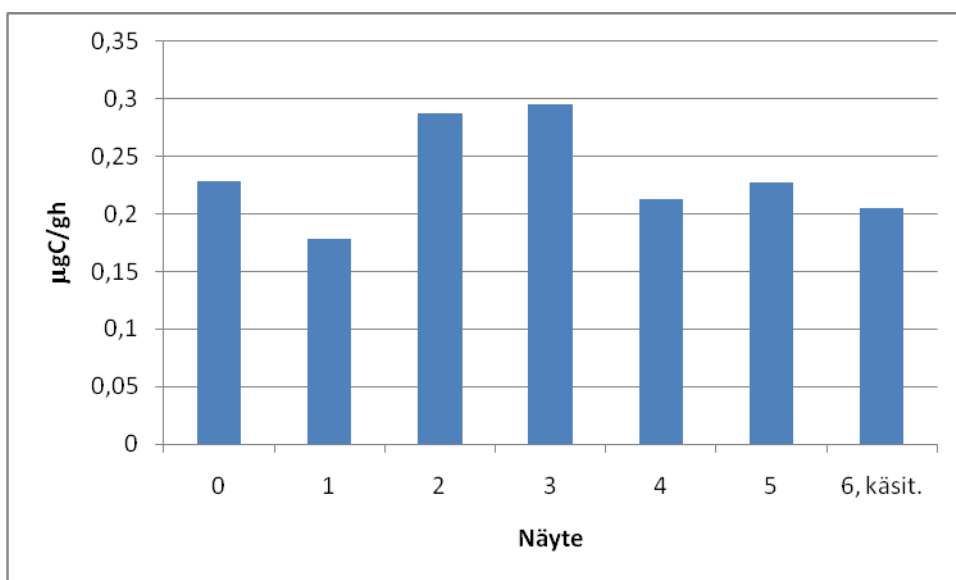
### 9.3 Respiraatiokokeet

Respiraatiokokeen tulokset on laskettu 9000Hs TOC -analyssaattorilla saatujen analyysitulosten perusteella. Aiemmin esitetyn kaavan 13 avulla lasketut tulokset on taulukoituna taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Respiraatiokokeiden tulokset

Tulokset	
Näyte	$\mu\text{gC/gh}$
0	0,228
1	0,178
2	0,288
3	0,295
4	0,213
5	0,227
6, käsit.	0,205

Kuvio 5 on tehty respiraatiokokeiden tulosten perusteella. Kuvassa näkyy näytekohtainen hiilimäärä grammatuntia kohden. Hiilidioksidin tuotto oli suurinta näytteissä kaksi ja kolme. Pienin tulos saatiin näytteestä yksi.



KUVIO 5. Respiraatiokokeiden tulokset

#### 9.4 Markkinaselvitys

Markkinatutkimukseen vastasi vain kaksi yritystä, Ekokem-palvelu Oy ja SoilRem Oy. Molemmissa yrityksissä kreosootilla pilaantuneiden maiden käsittely määrä vuositasolla vaihtelee paljon, mutta yritykset mainitsivat kreosootilla pilaantuneita maita käsiteltävän arviolta 2000–10 000 tonnia vuodessa. Tämä määrä on noin 10 prosenttia kaikista käsitellyistä pilaantuneista maista molemmissa yrityksissä.

SoilRem Oy käyttää pääasiallisena puhdistusmenetelmänä kreosoottimaille kompostointia ja huokoskaasukäsittelyä ja ongelmaksi on koettu kreosootin haihtuminen ja työsuojelu puhdistustilanteissa. Ekokem-Palvelu Oy käyttää käsittelytapana ensisijaisesti kaatopaikkasijoitusta, toisena polttoa ja kolmantena bitumistabilointia. Ekokem-Palvelu Oy on kokenut ongelmaksi kreosootilla pilaantuneista maista lähtevän voimakkaan hajun.

Kreosootin puhdistamiseen käytettyjen käsittelyjen hintatason on katsottu rajoittavan käsittelymenetelmien kehitystä. Kumpikaan yritys ei koe kreosootilla pilaantuneiden maiden puhdistamista ongelmaksi, vaan kokevat että uusien käsittelymenetelmien tarve on vähäinen. Molemmat yritykset haluaisivat lisätutkimuksia kreosoottimaiden in situ kunnostuksista. Käytännössä tämä tarkoittaa kreosoottimaiden kemiallista hapetusta in situ. Lisäksi Ekokem-Palvelu Oy toivoo lisätutkimuksia biologisen hajotuksen osalta.

## 10 TULOSTEN TARKASTELU

Maanäytteiden laboratorioanalyysien tuloksissa ei ollut merkittäviä eroja eri vetyperoksidikäsittelyjen välillä, joten käsittelyillä ei ole ollut juurikaan vaikutusta PAH-yhdisteiden jäännöspitoisuuteen maa-aineksessa. PAH-yhdisteiden kokonaismäärä maanäytteissä oli 400–540 mg/kg kiintoainetta. Vesinäytteiden analyysituloksissa on enemmän hajontaa kuin maanäytteiden tuloksissa. Vesinäytteiden PAH-yhdisteiden kokonaismäärän tulokset olivat 460 µg/l - 2200 µg/l. Suurin PAH-yhdisteiden kokonaismäärä (2200 µg/l) vesinäytteistä löytyi kolonnista 2C. Kuitenkaan nesteeseen liuennut määrä ei ollut suuri verrattuna maa-aineksessa alun perin olleisiin PAH-yhdisteiden määriin.

Todennäköisesti suurin syy pieniin vähenemiin maa-aineksessa oli maa-aineksen korkea pH-pitoisuus. Korkea pH estää Fentonin reaktion synnyn, jolloin ei myöskään synny hydroksyyli-radikaaleja, jotka ovat hyvin tehokkaita hapettimia. Hydroksyyli-radikaalien syntyyn on saattanut myös vaikuttaa maa-aineksen rautapitoisuus. Rauta toimii tehokkaana katalyyttinä Fentonin reaktiossa, ja sen puuttuessa reaktiota ei synny. Maa-aineksen rautapitoisuutta ei analysoitu.

Lisäksi kokeellisen työn aikana tapahtuneilla poikkeamilla on saattanut olla vaikutusta tuloksiin. Osassa kolonneista havaittiin hienoaineksesta johtuvaa tukkeutumista vetyperoksidikäsittelyiden yhteydessä, jonka seurauksena vetyperoksidi jäi kolonnin sisälle tavallista pidemmäksi aikaa. Tukkeutumista havaittiin neljässä kolonnissa (4B, 4C, 5B ja 5C). Nesteen läpivalumisnopeudessa havaittiin myös eroja eri kolonnien välillä.

Yksi prosenttisilla ja kaksi prosenttisilla vetyperoksidipitoisuuksilla havaittiin respiraatiokokeissa maanäytteissä hieman korkeampi hiilidioksidin tuotto. Tämän voidaan katsoa viittaavan siihen, että vetyperoksidi on lisännyt happea maa-ainekseen. Ero muihin näytteisiin oli kuitenkin verrattain pieni, joten tuloksista ei voida vetää suoria johtopäätöksiä.

Markkinaselvitykseen osallistuneilla yrityksillä oli erilainen näkemys kreosootilla pilaantuneiden maiden puhdistamisesta. Puhdistusmenetelmät olivat yrityksillä hyvin erilaiset. SoilRem Oy:n pääasiallinen puhdistusmenetelmä oli kompostointi, kun taas Ekokem-Palvelu Oy koki biologisen käsittelyn vaikeaksi ja ongelmalliseksi. Molemmilla yrityksillä oli kiinnostusta erityisesti in situ puhdistusmenetelmiin.

Otanta markkinaselvitykseen oli hyvin pieni, joten tuloksia voidaan pitää vain suuntaa antavina.

## 11 JOHTOPÄÄTÖKSET

In situ toteuttava kemiallinen hapetus on havaittu toimivaksi menetelmäksi puhdistamaan monilla epäpuhtauksilla pilaantuneita maita. Kemiallisen hapetuksen käyttö on kuitenkin harvinaista Suomessa. Vuonna 2008 91 prosentissa kunnostettavista kohteista puhdistusmenetelmäksi esitettiin massanvaihtoa (Valtion ympäristöhallinnon verkkopalvelu 2009). Massanvaihdossa pilaantunut maamassa kaivetaan pois maaperästä ja käsitellään muualla. Kemiallista hapetusta on Suomessa hyödynnetty vain yksittäisissä kohteissa (Valtion ympäristöhallinnon verkkopalvelu 2009).

Kemiallinen hapetus olisi kuitenkin monissa kohteissa taloudellisesti järkevämpi vaihtoehto massanvaihdolle, etenkin jos epäpuhtauksia esiintyy syvällä maassa tai ne ovat levinneet hyvin laajalle alueelle. Suurien maamassojen kaivaminen ja kuljettaminen aiheuttaa turhia kustannuksia.

Aikaisemmin työssä esitettyjen esimerkkikohteiden perusteella voidaan todeta, että kemiallinen hapetus voi onnistua hyvin erilaisissa ympäristöissä. Suomen kylmä ilmasto ei siis välttämättä ole este hapetustekniikan hyödyntämiselle. Tärkeintä on soveltaa tekniikkaa ympäristöön sopivaksi, esimerkiksi mukauttaa hapettimen määrää ja konsentraatiota niin, että puhdistus on mahdollista toteuttaa.

PAH-yhdisteet ovat haastavia yhdisteitä puhdistaa maaperästä tai pohjavedestä. Erityisesti yhdisteiden moninaisuus ja niiden kemialliset ominaisuudet sekä ominaisuuksien laaja vaihtelu vaikuttavat puhdistusmenetelmän haastavuuteen.

Kemiallisen hapetuksen toimivuudesta huolimatta, tämän työn yhteydessä toteutetussa kolonnikokeessa tulokset jäivät kuitenkin melko vaatimattomiksi. Kaiken kaikkiaan kreosootin poistuminen maa-aineksesta jäi pieneksi. Tuloksissa voitiin havaita vain pieniä eroja eri vetyperoksidikäsittelyjen välillä. Kokeellinen työ kuitenkin osoitti käytännössä, että kemiallisen hapetuksen onnistuminen riippuu useista ympäristön olosuhteista, joista tärkeimmiksi tässä kokeessa osoittautuivat maa-aineksen pH-arvo ja rautapitoisuus.

### 11.1 Tulevaisuuden näkymät

Maaperän ja pohjaveden pilaantuminen on vakava haitta ympäristölle, ja sillä on vaikutuksia kokonaiseen ekosysteemiin ja niiden toimintaan. Pilaantuneesta maaperästä tai pohjavedestä voi olla haittaa myös ihmisen hyvinvoinnille ja terveydelle sekä se saattaa rajoittaa maan käyttöä ja näin ollen aiheuttaa taloudellista haittaa.

Nykyisin kemiallinen hapetus ei ole suosittu puhdistusmenetelmä Suomessa. Se kuitenkin osoittaa suurta potentiaalia puhdistusmenetelmänä myös Suomen olosuhteisiin. Markkinatutkimuksen pohjalta voidaan todeta, että Suomessa kuitenkin on kiinnostusta kemialliseen hapetukseen puhdistusmenetelmänä.

Pilaantuneen maaperän puhdistamiseen on kehitetty monia toimivia menetelmiä, joihin myös kemiallinen hapetus kuuluu. Jotta tulevaisuudessa pilaantuneen maaperän ja pohjaveden puhdistus olisi entistäkin tehokkaampaa ja luotettavampaa, on näitä puhdistusmenetelmiä tutkittava ja kehitettävä edelleen.

## LÄHTEET

Goi, A., Trapido, M. & Kulik, N. 2009. Contaminated Soil Remediation with Hydrogen Peroxide Oxidation. World Academy of Science, Engineering and Technology 52/2009, 185 - 189.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. 2. painos. Washington, D.C.

Johnsen, A., Wick, L. & Harms, H. 2004. Principles of microbial PAH-degradation in soil. Environmental Pollution 133/2005, 71 - 84.

Kakarla, P. & Watts, R. 1997. Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil. J. Environ. Eng. 123. 11 - 17.

Massachusetts weather. 2010. Quincy, MA weather [viitattu 16.2.2010].  
Saatavissa: <http://www.idcide.com/weather/ma/quincy.htm>

Melber, M., Kielhorn, J. & Mangelsdorf, I. 2004. Concise International Chemical Assessment Document 62 Coal tar creosote. World Health Organization [viitattu 27.1.2010]. Saatavissa:  
<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad62.htm#1.1>

Penttinen, R. 2001. Maaperän ja pohjaveden kunnostus. Helsinki: Oy Edita Ab.

Pyy, L. & Hakala, E. 1991. Altisteet työssä 19. Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH). Helsinki: Työterveyslaitos, työsuojelurahasto.

Siegrist, R. Lowe, K., Murdoch, L., Case, T., Pickering, D. & Houck, T. 1998. Horizontal Treatment Barriers of Fracture-Emplaced Iron and Permanganate Particles. NATO/CCMS Pilot Study Special Session on Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers. 77 - 82.



Soil Treatment. 2009. Pilaantuneen maan kemiallinen hapettaminen in-situ -sovelluksena (käytettäessä vetyperoksidia) [viitattu 5.2.2010]. Saatavissa: <http://www.h2o2.com/applications/hazardouswaste/soil.html>

Sosiaali- ja terveysministeriö. 2009. HTP-arvot 2009 haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisuja 2009:11. Helsinki: Yliopistopaino.

Suomen ympäristökeskus. 2006. Kohdetutkimuksen pilaantuneilla maa-alueilla [viitattu 15.3.2010]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=204022&lan=fi&clan=fi>

Suomen ympäristökeskus. 2009. Pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointimenettely [viitattu 18.3.2009]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=341870&lan=fi&clan=fi>

Tuomi, P. & Vaajasaari, K. 2004 Monitoroidun luontaisen puhdistamisen (MLP) käyttö pilaantuneiden alueiden kunnostuksessa. Helsinki: Edita Prima.

Työterveyslaitos. 1993. Kemikaalikortti otsoni [viitattu 15.2.2010]. Saatavissa: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0068.htm>

Työterveyslaitos. 2003. Kemikaalikortti kreosootti [viitattu 27.1.2010]. Saatavissa: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0572.htm>

Työterveyslaitos. 2005. Kemikaalit ja työ, Selvitys työympäristön kemikaaliriskeistä. Vammala. Vammalan Kirjapaino Oy.

Valderrama, C., Alessandri, R., Aunola, T., Cortina, J., Gamisans, X. & Tuhkanen, T. 2009. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. Journal of Hazardous Materials 166/2009, 594 - 602.

Valtioneuvoston asetus 8/2003.

Valtioneuvoston asetus 214/2007.

Valtion ympäristöhallinnon verkkopalvelu. 2009. Pilaantuneilla alueilla tehdyt kunnostukset [viitattu 16.2.2010]. Saatavissa:

<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=307138&lan=fi&clan=fi>

Vauhkonen, M. 2003. Tietoa pilaantuneista maa-alueista. Kuntatiedon keskus [viitattu 16.3.2010]. Saatavissa:

[http://www.kunnat.net/k\\_perussivu.asp?path=1;29;356;24919;42558;43474](http://www.kunnat.net/k_perussivu.asp?path=1;29;356;24919;42558;43474)

Ympäristönsuojelulaki 86/2000.

Ympäristöministeriö. 2007. Maaperää pilaaville haitallisille aineille ohjeistukset [viitattu 18.3.2010]. Saatavissa:

<http://www.environment.fi/default.asp?contentid=224700&lan=fi>

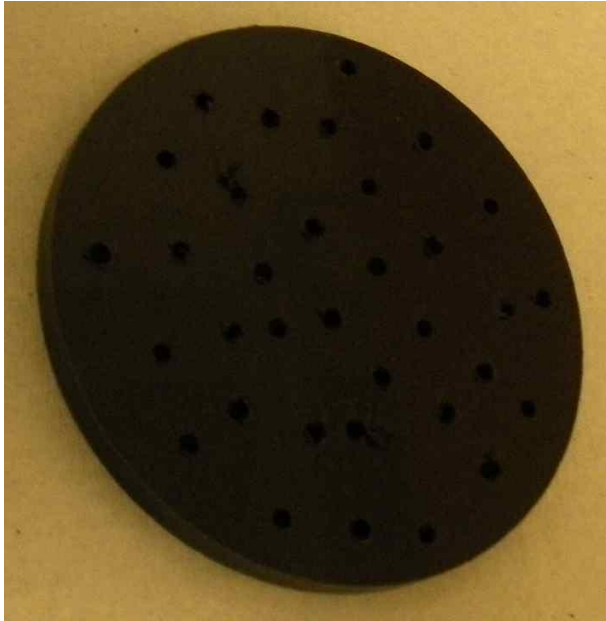
## LIITTEET

## LIITE 1



Kolonnikokeen koelaitteisto

## LIITE 2



Hajotuskiekko

### LIITE 3

Olen ympäristötekniikan opiskelija Lahden Ammattikorkeakoulusta ja teen opinnäytetyötäni Lahden Ammattikorkeakoulun ja Ramboll Oy:n yhteistyönä toteuttamassa projektissa. Projekti on osana Tutkimuksesta liiketoimintaa (TULI) hanketta, joka on Teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskuksen (Tekes) rahoittama. TULI-hankkeen ideana on auttaa erilaisia yhteisöjä selvittämään uusien tutkimuslähtöisten ideoiden kaupallista potentiaalia.

Projektissa on tarkoituksena kehittää uudenlainen menetelmä hiilitervakreosootilla pilaantuneiden maiden puhdistamiseksi.

Alla olevat kysymykset ovat osa opinnäytetyöni markkinointitutkimusta, jonka tarkoituksena on selvittää uuden mahdollisen puhdistusmenetelmän markkinapotentiaalia sekä innovatiivisuutta. Toivoisin teidän vastaavan seuraaviin kysymyksiin:

Kuinka paljon vuositasolla käsittelette kreosootilla pilaantuneita maita?  
 Miten suuri osa käsittelemistänne maista on kreosootilla pilaantuneita?  
 Mikä on pääasiallinen käsittelytapa kreosoottimaille?  
 Mitä ongelmia olette havainneet käsittelyssä?  
 Mitkä tekijät rajoittavat käsittelymenetelmien kehittämistä?  
 Tarvitaanko uusia käsittelymenetelmiä?  
 Mitä kreosootilla pilaantuneisiin maihin liittyvää osa-aluetta mielestänne pitäisi vielä tutkia?

Lisätietoja projektista ja sen toteutuksesta saa tarvittaessa minun lisäksi alla mainituilta henkilöiltä

Sakari Halmemies  
 ympäristötekniikan yliopettaja  
 Lahden ammattikorkeakoulu  
 puh. (03) 828 3004, 050 4036852  
 sähköposti sakari.halmemies@lamk.fi

Mikael Takala  
 Geologi  
 Ramboll Oy  
 puh. 020 755 7908, 0400 939 365  
 sähköposti mikael.takala@ramboll.fi

Ystävällisin terveisin  
 Aino Helakallio

puh. 040 5734112

## LIITE 4

## Maanäytteiden analyysitulokset

Määritykset (mg/kg ka)	Maanäytteet						
	0	1	2	3	4	5	käsit.
Kuiva-aine (%)	90	92	92	92	91	91	95
PAH-yhdisteet yht.	400	450	420	540	540	540	490
Antraseeni	15	11	10	14	14	15	16
Asenafteeni	1,6	1,3	1,4	2	7,2	5,4	4,6
Asenaftyleeni	0,91	1,1	0,91	1,2	1,3	1,4	1
Bentso(a)antraseeni	24	30	27	35	35	35	29
Bentso(a)pyreeni	5	5,9	5,4	7,1	6,7	6,7	6
Bentso(b)fluoranteeni	9,2	12	9,7	14	14	15	11
Bentso(g,h,i)peryleeni	1,2	1,5	1,4	1,9	1,8	1,8	1,4
Bentso(k)fluoranteeni	4,2	5	4,7	6,3	5,7	6,3	5,1
Dibentso(a,h)antraseeni	0,36	0,43	0,46	0,57	0,6	0,52	0,42
Fenantreeni	2	1,2	1,6	2,6	5,2	3,4	5,9
Fluoranteeni	190	210	200	260	260	250	240
Fluoreeni	6,4	1,7	3,2	6,7	8,1	7	7,5
Indeno(1,2,3-c,d)pyreeni	1,6	2,1	1,9	2,6	2,5	2,6	2
Kryseeni	28	32	31	35	37	39	29
Naftaleeni	0,16	0,19	0,16	0,32	0,35	0,42	0,21
Pyreeni	113	130	120	150	150	150	140

## LIITE 5

## Vesinäytteiden analyysitulokset

Määritykset (µg/l)	Vesinäytteet							
	0A	1B	2C	3A	3B	3C	4C	5B
PAH-yhdisteet yht.	460	850	2200	670	630	990	1300	1400
Antraseeni	5,6	2,7	3,7	2,4	2,5	4,2	4,7	5,1
Asenaftteeni	< 1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	<1,0
Asenaftyleeni	2,4	1,5	1,6	1,1	1,2	1,5	1,7	2,2
Bentso(a)antraseeni	27	68	170	33	9,5	64	85	86
Bentso(a)pyreeni	16	17	18	8,9	33	14	24	16
Bentso(b)fluoranteeni	24	46	110	29	31	73	77	86
Bentso(g,h,i)peryleeni	2	3,7	2,9	2,3	2,5	3,3	4,9	3,6
Bentso(k)fluoranteeni	19	34	35	20	22	30	59	37
Dibentso(a,h)antraseeni	1,8	1,2	1	<1,0	<1,0	1,1	1,7	1,5
Fenantreeni	<1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	1
Fluoranteeni	130	390	1100	340	310	480	620	730
Fluoreeni	<1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	1,6
Indeno(1,2,3-c,d)pyreeni	4	6,4	6,6	4	4	5,5	8,4	6,2
Kryseeni	45	77	200	90	81	120	150	150
Naftaleeni	<1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	<1,0
Pyreeni	180	200	500	140	130	190	230	310